

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2004051726**Publication date:** 2004-02-19**Inventor:** HASEGAWA NOBUHIRO; NAKAGAWA YOSHIKI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- international: **C08L57/06; C08K5/10; C08K5/54; C08K5/541;
C08L57/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L57/06; C08K5/10;
C08K5/541**

- european:

Application number: JP20020209230 20020718**Priority number(s):** JP20020209230 20020718**Report a data error here****Abstract of JP2004051726****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition which has improved storage stability.**SOLUTION:** This curable composition is characterized by comprising a storage stability-improving agent and a vinylic polymer having at least one cross-linkable silyl groups. The storage stability-improving agent is preferably hydrolysable ester compounds such as trialkyl orthoformate and hydrolysable organic silicon compounds. The vinylic polymer is preferably obtained by a living radical polymerization method such as an atom transfer radical polymerization method.**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51726

(P2004-51726A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 57/06

C08K 5/10

C08K 5/541

F1

C08L 57/06

C08K 5/10

C08K 5/54

テーマコード(参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号

特願2002-209230(P2002-209230)

(22) 出願日

平成14年7月18日(2002.7.18)

(71) 出願人

000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者

長谷川 伸洋

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学

工業株式会社大阪工場内

(72) 発明者

中川 佳樹

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学

工業株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4J002 BB201 BC101 BD171 BF021 BG011

BG071 BG081 BG101 BH001 BH021

BQ001 EH096 EX036 FA100 FD010

FD020 FD040 FD070 FD140 FD200

FD206 GH01 GJ01 GL00 GN00

GQ00

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する組成物を提供する。

【解決手段】 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、貯蔵安定性改良剤からなる硬化性組成物を用いる。貯蔵安定性改良剤としては、オルトギ酸トリアルキル等の加水分解性のエステル化合物や、加水分解性有機シリコン化合物等の加水分解性のエステル化合物が好ましい。ビニル系重合体は、原子移動ラジカル重合等のリビングラジカル重合で得られるものが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の二成分：

架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体 (I)、及び、貯蔵安定性改良剤 (II) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】

貯蔵安定性改良剤 (II) が脱水剤であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

貯蔵安定性改良剤 (II) が加水分解性のエステル化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の硬化性組成物。 10

【請求項 4】

加水分解性のエステル化合物がオルトギ酸トリアルキルであることを特徴とする請求項 3 記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

加水分解性のエステル化合物が加水分解性有機シリコン化合物であることを特徴とする請求項 3 記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

加水分解性有機シリコン化合物が式 $R_4 - n Si Y_n$ (式中、Y は加水分解可能な基、R は 1 価の有機基で官能基を含んでも含まなくともよい。n は 1 ~ 4 の整数である) で示される加水分解性有機シリコン化合物であることを特徴とする請求項 5 記載の硬化性組成物。 20

【請求項 7】

式 $R_4 - n Si Y_n$ (式中、Y は加水分解可能な基、R は 1 価の有機基で官能基を含んでも含まなくともよい。n は 1 ~ 4 の整数である) で示される加水分解性有機シリコン化合物の n が 3 または 4 であることを特徴とする請求項 6 記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

式 $R_4 - n Si Y_n$ (式中、Y は加水分解可能な基、R は 1 価の有機基で官能基を含んでも含まなくともよい。n は 1 ~ 4 の整数である) で示される加水分解性有機シリコン化合物の Y がアルコキシ基であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の硬化性組成物。 30

【請求項 9】

分子量分布が 1.8 未満であるビニル系重合体 (I) を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであるビニル系重合体 (I) を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

主鎖が、(メタ)アクリル系重合体であるビニル系重合体 (I) を含有することを特徴とする請求項 10 に記載の硬化性組成物。 40

【請求項 12】

主鎖が、アクリル系重合体であるビニル系重合体 (I) を含有することを特徴とする請求項 11 に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

主鎖が、アクリル酸エステル系重合体であるビニル系重合体 (I) を含有することを特徴とする請求項 12 に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

ビニル系重合体 (I) の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造されるものであるビ 50

ニル系重合体を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 13 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項 14 に記載の硬化性組成物。

【請求項 16】

原子移動ラジカル重合が、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とするビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項 15 に記載の硬化性組成物。

【請求項 17】

触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項 16 に記載の硬化性組成物。

【請求項 18】

触媒とする金属錯体が銅の錯体であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項 17 に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体 (I)、及び、貯蔵安定性改良剤 (II) を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、ポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0003】

アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。例えば特開平 1-247403 号公報、特開平 5-255415 号公報には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、末端にアルケニル基を有する (メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0004】

特開平 5-262808 号公報には、ヒドロキシシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシシル基の反応性を利用して、末端にアルケニル基を有する (メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0005】

特開平 5-211922 号公報には、ヒドロキシシル基を有するポリスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシシル基の反応性を利用して、末端にシリル基を有する (メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0006】

これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動

剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

【0007】

このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照）。

【0008】

例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、室温においても湿分等によりシロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、特に限定はされないが、建築用弾性シーリング材シーラントや複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

【0009】

これらの用途に用いる際の使用形態によって、硬化性組成物は2種類に分類される。一つは全ての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化させて使用する1成分型と、もう一つは、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物（主剤）を使用前に混合する2成分型に分けられる。2成分型は、更に3成分めとして2成分の混合時に着色剤（トナー）を添加することができるが、これも2成分型に含める。

【0010】

2成分型は、主剤、硬化剤を混合するのに手間が掛かり、混合時に泡を巻き込まない様に注意し、また、混合したものはある時間内に使い切ってしまうなければならない等、使い方にやや難がある。1成分型は、この点混合の操作が不要で、使い残りは密封すれば時間をおいても使えるなど、2成分型と比較して遥かに便利である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、1成分型は便利な反面、硬化性組成物（配合物）を作製する際の水分によって、その貯蔵している間に増粘、ゲル化が進み、使用する際の作業性に難が生じたり、また、その増粘、ゲル化が進んだ硬化性組成物を使用することにより、硬化後の硬化物の物性が低下して、本来の目的であるシール性等を損なったりする問題が生じることがある。つまり硬化性組成物の貯蔵安定性が問題となることがあった。

【0012】

そこで本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、貯蔵安定性改良剤を主成分とする硬化性組成物であって、その硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、貯蔵安定性改良剤（I I）を主成分とする硬

化性組成物を用いることによって、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

【0014】

すなわち、本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、及び、貯蔵安定性改良剤(II)を含有する硬化性組成物に関するものである。

【0015】

ビニル系重合体(I)は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が、1.8未満であるのが好ましい。

【0016】

更に、ビニル系重合体(I)の主鎖は、特に限定されないが、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるのが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル系モノマー、更に好ましくはアクリル系モノマー、もっと好ましくはアクリル酸エステル系モノマーであり、一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーを用いて重合して製造されるのが最も好ましい。また、一方で耐油性や耐熱性、高強度等を要求される自動車のエンジン周りや機械等の用途においては、アクリル酸エチル系モノマーを用いて重合して製造されるのが好ましく、更には耐寒性等の兼合いからアクリル酸エチル系モノマーを主としてア
20
クリル酸2-メトキシエチル系モノマー、アクリル酸ブチル系モノマーを用いて共重合して製造されるのがより好ましい。耐油性や低温特性等の物性を考慮し、共重合するモノマーの比率を変化させることが可能である。

【0017】

また、このビニル系重合体(I)の主鎖は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。
30

【0018】

ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基の位置は、限定はされないが、末端が好ましい。その他に主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。

【0019】

ビニル系重合体(I)の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5個以下である。

【0020】

硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するには、硬化性組成物に、水に対して極小共沸点を有する揮発性有機化合物を0.1~10重量部程度添加し、均一に混合した後、50~90℃程度に加熱し真空ポンプで吸引しながら水-有機化合物の共沸組成物を形骸に取出す方法もある。水に対して極小共沸点を有する揮発性有機化合物としては塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン等のハロゲン化合物；エタノール、アリルアルコール、1-プロパノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；メチルエチルケトン、3-メチル-2-ブタノン等のケトン類；エチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類等が例示できる。しかしながら、この方法は脱揮操作が入るため、後述の貯蔵安定性改良剤(II)を添加する方が容易で好ましい。
40

【0021】

貯蔵安定性改良剤 (I I) は、特に限定はされないが、脱水剤であることが好ましい。脱水剤としては5酸化リンや炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム（無水ボウ硝）、モレキ
ュラーシーブス等の無機固体でも構わないが、添加後の液性が酸性や塩基性に傾いて逆に
縮合し易く貯蔵安定性が悪くなったり、固体を後で取り除くなどの作業性が悪くなったり
することもあるため、液状の加水分解性のエステル化合物であることが好ましく、オルト
ギ酸トリアルキルや加水分解性有機シリコン化合物であることがより好ましい。オルトギ
酸トリアルキルの中では、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸ト
リプロピル、オルトギ酸トリブチル、およびそれらの化合物から成る群から選ばれるもの
であることが更に好ましい。また、他の好ましい加水分解性のエステル化合物としては、
加水分解性有機シリコン化合物が挙げられ、その具体例としては、メチルトリメトキシシ
ラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシ
ラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシブ
ロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、オルトケイ酸
テトラメチル（テトラメトキシシランないしはメチルシリケート）、オルトケイ酸テトラ
エチル、オルトケイ酸テトラプロピル、オルトケイ酸テトラブチル等が挙げられる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、以下の二成分：

架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体 (I)、及び、貯蔵安定性改良剤 (I I) を含有する硬化性組成物に関するものである。

以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体について>>

<主鎖>

発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体、その
製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開平11-080
249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-1166
17、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-08057
0、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763
、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照）。本発明のビニル系
重合体 (I) としては特に限定されないが、上に例示した発明で開示される重合体をすべ
て好適に用いることができる。

【0023】

本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各
種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリ
ル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ)
アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸-n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブ
チル、(メタ) アクリル酸-tert-ブチル、(メタ) アクリル酸-n-ペンチル、(メ
タ) アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリ
ル酸-n-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-n-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エ
チルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリ
ル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トリル、(メタ) アク
リル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-
メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-
ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル
、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメ
トキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸ト
リフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)
アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチ
ル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、(メタ) アクリ
ル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸パー

フルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2, 2-ジパーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

【0024】

ビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70%以上が、上記モノマーであることを意味する。

【0025】

なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーである。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸2-メトキシエチル(重量比で40~50/20~30/30~20)の共重合体が挙げられる。

【0026】

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0027】

本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこな

【0028】

本発明におけるビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500~1,000,000の範囲が好ましく、1,000~100,000がより好ましく、5,000~50,000がさらに好ましい。

<主鎖の合成法>

本発明における、ビニル系重合体の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。

制御ラジカル重合

ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0029】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0030】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0031】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0032】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0033】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0034】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0035】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0036】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的利益なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0037】

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0038】

以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0039】

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0040】

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0041】

10

20

30

40

50

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ($=N-O\cdot$) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0042】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0043】

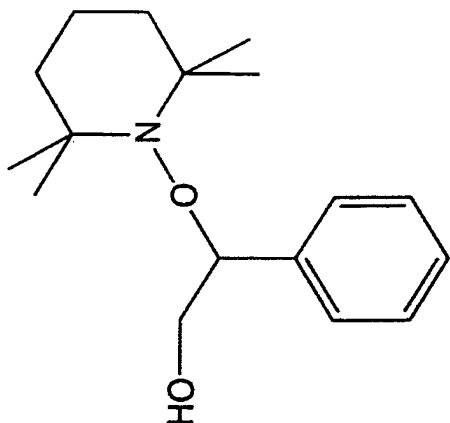
ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0044】

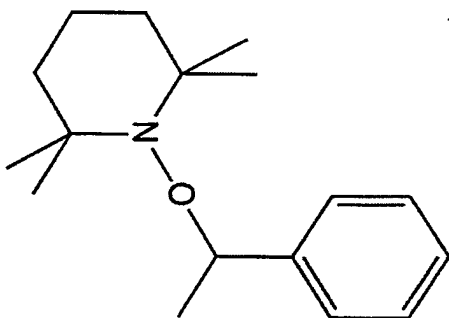
Macromolecules 1995, 28, P. 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0045】

【化1】



10



20

アルコシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水 30
 酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体が得られる。これ
 を本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0046】

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶 30
 媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合につ
 いて用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法につい 40
 て説明する。

【0047】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結 40
 合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベン
 ズル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤
 として用いられる。

具体的に例示するならば、

$C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)$

2（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO_2R^2$ 、 R^1-C

$(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ 、

（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、または 50

アラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^1 - C_6H_4 - SO_2 X$

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0048】

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0049】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

$R^4 R^5 C(X) - R^6 - R^7 - C(R^3) = CH_2$ (2)

(式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

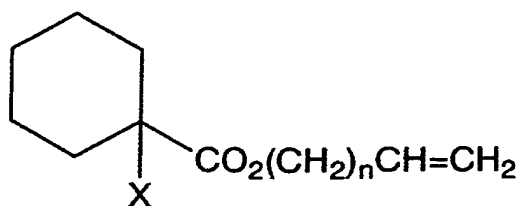
置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0050】

一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

【0051】

【化2】

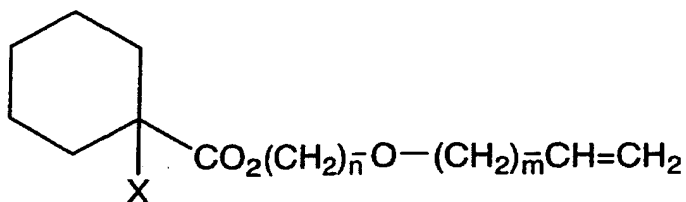


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

【0052】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

10

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

20

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、

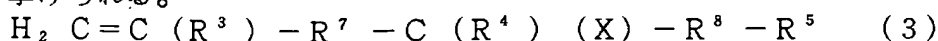
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

30

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、Xは上記に同じ、R⁸は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁷は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

40

【0053】

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅、CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、CH₂=CHC(X)(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₅、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X) 50

) $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

【0054】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、 o- 、 m- 、 $\text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、 o- 、 m- 、 $\text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

【0055】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

$\text{R}^4\text{R}^5\text{C}(\text{X})-\text{R}^6-\text{R}^7-\text{C}(\text{H})(\text{R}^3)\text{CH}_2-[\text{Si}(\text{R}^9)_2-\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^{10})_3-\text{Y}$ (4)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-(\text{R}')$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$\text{o, m, p-XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o, m, p-XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}$

$\text{H}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p- $\text{CH}_3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - (\text{CH}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p- $\text{CH}_3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - (\text{CH}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、
 o, m, p- $\text{XCH}_2 - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p-
 $\text{CH}_3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p-
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 - \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o,
 m, p- $\text{XCH}_2 - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 - \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p- $\text{CH}_3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3$
 $\text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、o, m, p- $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{O} - (\text{C}$
 $\text{H}_2) _2 - \text{O} - (\text{CH}_2) _3 \text{Si} (\text{OCH}_3) _3$ 、

10

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)
 等が挙げられる。

【0056】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

$(\text{R}^{10}) _3 - \text{a} (\text{Y}) _a \text{Si} - [\text{OSi} (\text{R}^9) _2 - \text{b} (\text{Y}) _b] _m - \text{CH}_2 - \text{C} (\text{H})$
 $(\text{R}^3) - \text{R}^7 - \text{C} (\text{R}^4) (\text{X}) - \text{R}^8 - \text{R}^5 \quad (5)$

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

20

$(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{SiCH}_2 \text{CH}_2 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) \text{C}_6 \text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3) \text{Si}$
 $\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) \text{C}_6 \text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _2 \text{C} (\text{H}) (\text{X})$
 $-\text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3) \text{Si} (\text{CH}_2) _2 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3)$
 $\text{Si} (\text{CH}_2) _3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _4 \text{C} (\text{H})$
 $(\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3) \text{Si} (\text{CH}_2) _4 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2$
 R 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _9 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3)$
 $\text{Si} (\text{CH}_2) _9 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{CO}_2 \text{R}$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _3 \text{C} (\text{H})$
 $(\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3) \text{Si} (\text{CH}_2) _3 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}$
 H_5 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _3 \text{Si} (\text{CH}_2) _4 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3 \text{O}) _2 (\text{CH}_3)$
 $\text{Si} (\text{CH}_2) _4 \text{C} (\text{H}) (\text{X}) - \text{C}_6 \text{H}_5$ 、

30

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)
 等が挙げられる。

【0057】

上記ヒドロキシシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$\text{HO} - (\text{CH}_2) _n - \text{OC} (\text{O}) \text{C} (\text{H}) (\text{R}) (\text{X})$

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

40

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

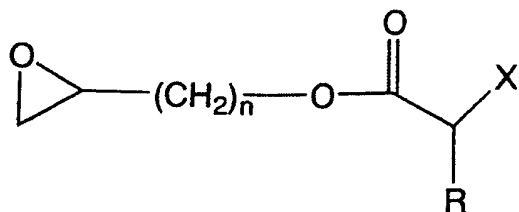
$\text{H}_2 \text{N} - (\text{CH}_2) _n - \text{OC} (\text{O}) \text{C} (\text{H}) (\text{R}) (\text{X})$

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0058】

【化4】



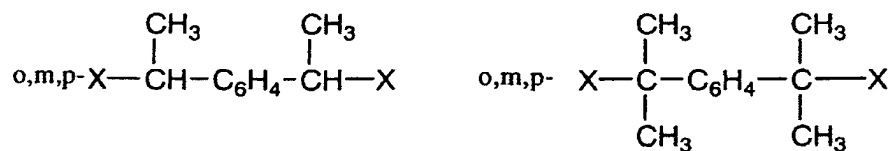
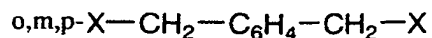
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

10

生長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

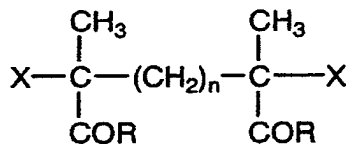
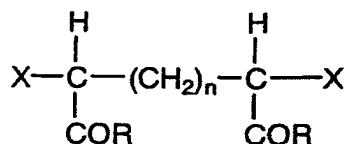
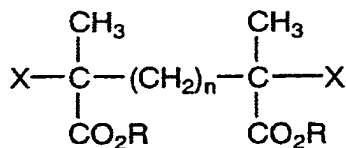
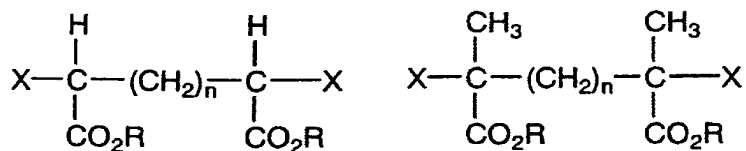
【0059】

【化5】



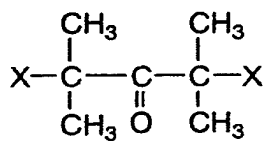
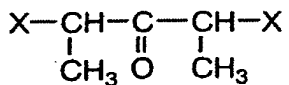
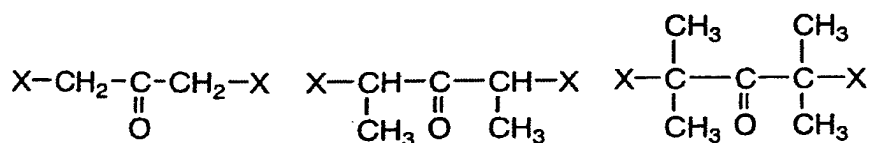
(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

10

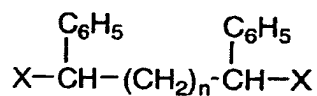


20

(式中、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0～20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



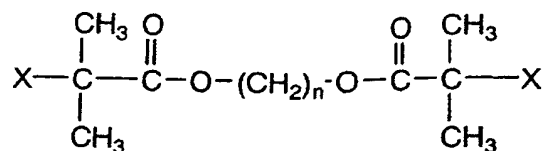
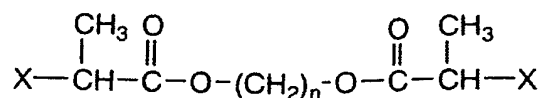
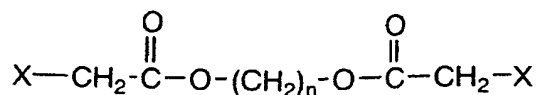
30



(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)

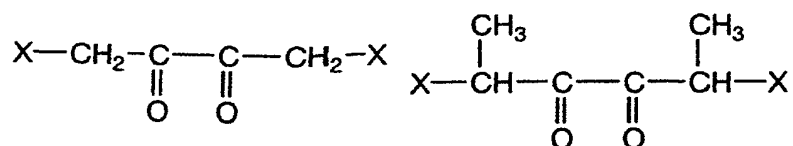
【0060】

【化6】

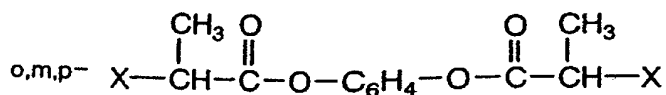
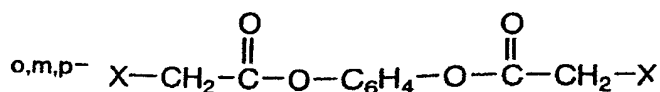
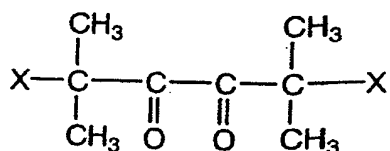


10

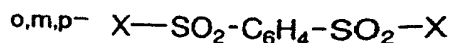
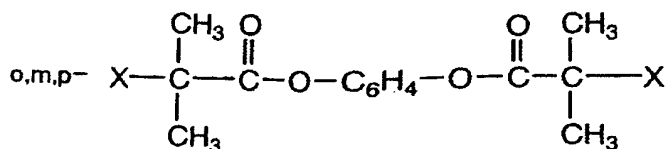
(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



20



30



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

40

等が挙げられる。

【0061】

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0062】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に

50

例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0063】

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0064】

また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

【0065】

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過氧化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

<官能基>

架橋性シリル基の数

ビニル系重合体の架橋性シリル基の数は、特に限定されないが、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5個以下である。

架橋性シリル基の位置

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。

【0066】

上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に記載されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従っ

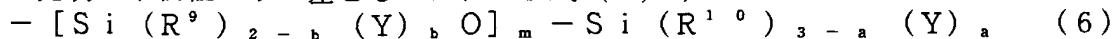
て、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0067】

以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式(6)；



式中、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっているとしてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているとしてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているとしてもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

【0068】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。アルコキシ基の中では炭素数の少ないものの方が反応性が高く、メトキシ基>エトキシ基>プロポキシ基…の順に反応性が低くなり、目的や用途に応じて選択できる。

【0069】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、($a + \Sigma b$)は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(7)



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0070】

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮すると a は2個以上が好ましい。

【0071】

このような架橋性シリル基を有するビニル系重合体は珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体が多いが、接着剤の用途等や低温で使用する場合等、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにべたつき(表面タック)があることもあった。その際には、 a が3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)であるのが好ましい。

【0072】

また、 a が3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)は2個のもの(例えばジメトキシ官能基)よりも硬化性が速いが、貯蔵安定性や力学物性(伸び等)に関しては2個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの(例えばジメトキシ官能基)と3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)を併用してもよい。

【0073】

例えば、 Y が同一の場合、 a が多いほど Y の反応性が高くなるため、 Y と a を種々選択す

ることにより硬化性や硬化物の機械物性等を制御することが可能であり、目的や用途に応じて選択できる。

架橋性シリル基の導入法

以下に、本発明のビニル系重合体への架橋性シリル基の導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

【0074】

まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

【0075】

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法

(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基を有する化合物のような、水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法

(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法

(D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法

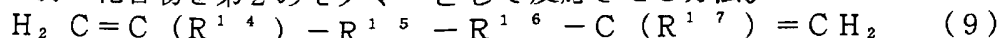
(E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などが挙げられる。

【0076】

(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0077】

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 $R^{1'4}$ は水素またはメチル基を示し、 $R^{1'5}$ は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 $R^{1'6}$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 $R^{1'7}$ は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0078】

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0079】

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0080】

10

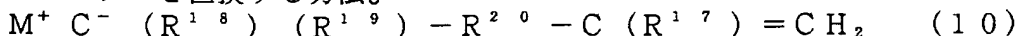
20

30

40

50

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

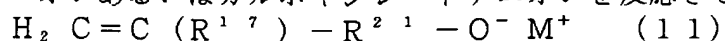
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0081】

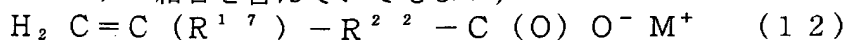
(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0082】

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

などが挙げられる。

【0083】

上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0084】

またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0085】

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0086】

(A-i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0087】

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0088】

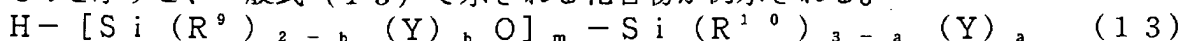
本発明では (A-a) (A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から (A-b) の方法がさらに好ましい。

【0089】

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から (A-f) の方法がさらに好ましい。

【0090】

また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式 (13) で示される化合物が例示される。



式中、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっているもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式 (14)



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0091】

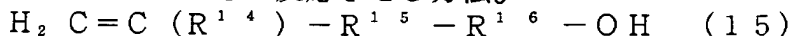
上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0092】

(B) および (A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0093】

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式 (15) に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0094】

(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0095】

(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0096】

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

10

【0097】

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

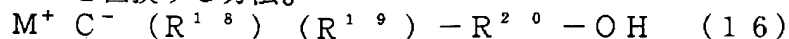
【0098】

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0099】

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

20



(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

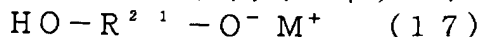
【0100】

(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

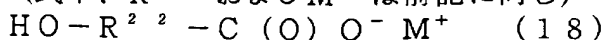
【0101】

30

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは(18)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



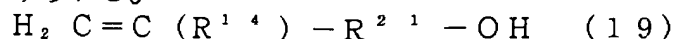
(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

40

【0102】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

等が挙げられる。

【0103】

50

本発明では (B-a) ~ (B-e) 及び (B-j) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から (B-b) の方法がさらに好ましい。

【0104】

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること (原子移動ラジカル重合法) により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から (B-i) の方法がさらに好ましい。

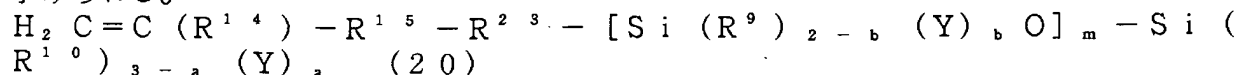
10

【0105】

また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0106】

(C) の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレートなどのような、下記一般式 (20) で示すものが挙げられる。



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{14} 、 R^{15} 、Y、a、b、m は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

30

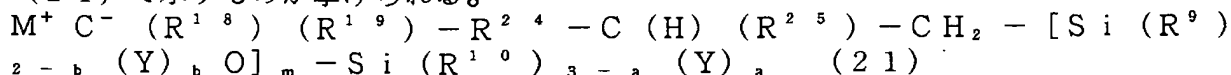
【0107】

(D) の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0108】

(E) の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式 (21) で示すものが挙げられる。

40



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{18} 、 R^{19} 、Y、a、b、m、は前記に同じ。 R^{24} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{25} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

<<貯蔵安定性改良剤 (II) について>>

本発明の硬化性組成物において、貯蔵安定性改良剤 (II) としては、脱水剤であること

50

が好ましい。更には、加水分解性のエステル化合物であることが好ましい。

【0109】

具体的に例示すると、脱水剤としては5酸化リンや炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム（無水ボウ硝）、モレキュラーシーブス等の無機固体等が挙げられる。これらの固体脱水剤でも構わないが、添加後の液性が酸性や塩基性に傾いて逆に縮合し易く貯蔵安定性が悪くなったり、固体を後で取り除くなどの作業性が悪くなったりすることもあるため、後述の、液状の加水分解性のエステル化合物が好ましい。加水分解性のエステル化合物としては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチル等のオルトギ酸トリアルキルや、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル等のオルト酢酸トリアルキル等、およびそれらの化合物から成る群から選ばれるものが挙げられる。

【0110】

それ以外の加水分解性のエステル化合物としては、更に、式 $R_1 - SiY_n$ （式中、Yは加水分解可能な基、Rは1価の有機基で官能基を含んでも含まなくともよい。nは1～4の整数であり、好ましくは3または4である）で示される加水分解性有機シリコン化合物が挙げられ、その具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、オルトケイ酸テトラメチル（テトラメトキシシランないしはメチルシリケート）、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラプロピル、オルトケイ酸テトラブチル等が挙げられる。

<使用量>

貯蔵安定性改良剤（II）の使用量としては、ビニル系重合体（I）100重量部に対し、0.1～30重量部、好ましくは0.3～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。

【0111】

なお、これらの貯蔵安定性改良剤を添加する際には硬化性組成物を無水の状態にしてから行なうのが好ましいが、水分を含んだままの状態でも構わない。

<<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物においては、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0112】

このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；モノブチル錫トリスオクテートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボ

ン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウム等のカルボン酸（２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、オレイン酸、ナフテン酸等）金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ（２－エチルヘキシル）アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７（ＤＢＵ）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ －アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ －アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ －アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ －アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ －アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N －（ β －アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 N －（ β －アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N －（ β －アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 N －（ β －アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N －（ β －アミノエチル）アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ －ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 N －フェニル－ γ －アミノプロピルトリメトキシシラン、 N －ベンジル－ γ －アミノプロピルトリメトキシシラン、 N －ビニルベンジル－ γ －アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【０１１３】

これらの触媒は、単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも１個有するビニル系重合体１００部（重量部、以下同じ）に対して０．１～２０部程度が好ましく、１～１０部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、硬化性を制御するために錫系硬化触媒を用いるのが好ましい。

【０１１４】

また、本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、アミン系化合物と同様に、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤を助触媒として使用することも可能である。このアミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びアミノ基を有する化合物であり、この加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

【0115】

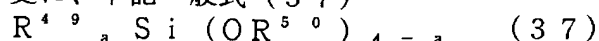
これらのアミン化合物の配合量は、ビニル系重合体（I）の有機重合体100重量部に対して0.01～50重量部程度が好ましく、更に0.1～20重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が30重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

【0116】

これらのアミン化合物は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0117】

更に、下記一般式（37）



（式中、 R^{49} および R^{50} は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかである。）で示されるアミノ基やシラノール基をもたないケイ素化合物を助触媒として添加しても構わない。

【0118】

前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式（37）中の R^{49} が、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

【0119】

このケイ素化合物の配合量は、ビニル系重合体100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

【0120】

なお、硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は、本発明の一般式（1）や（6）で表されるビニル系重合体のYの種類やaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。Yがアルコキシ基である場合、炭素数の少ない方が反応性が高く、またaが多い方が反応性が高いため少量で充分硬化させることが可能である。

<接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としてはアミノ基や、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等の官能基をもったシランカップリング剤が例示でき、その具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラ

ン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、ブロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0121】

本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性シリル基含有ビニル系重合体100部に対し、0.1~20部の範囲で使用される。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0122】

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0123】

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1~20重量部、併用することが好ましい。

【0124】

接着性付与剤の種類や添加量は、本発明の一般式(1)や(6)で表されるビニル系重合体のYの種類やaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。特に硬化性や伸びに影響するためその

選択には注意が必要である。

<可塑剤>

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤を必要に応じて用いても良い。可塑剤を後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となるが、必ずしも添加しなければならないものではない。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

【0125】

なかでも数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

【0126】

上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキッド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0127】

これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（USP4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP5010166）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成品UPシリーズ等が挙げられる（工業材料1999年10月号参照）。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なることから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

【0128】

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

【0129】

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

【0130】

なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

10

【0131】

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

<充填材>

本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ（フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

20

【0132】

これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0133】

30

特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（BET吸着法による）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

【0134】

補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、フュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。

40

【0135】

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0136】

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。

50

表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0137】

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0138】

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0139】

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0140】

なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

【0141】

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

【0142】

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体100重量部に対して、充填材を5～1

000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するの
より好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量
部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分
でないことがあり、1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することが
ある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<微小中空粒子>

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的と
して、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

【0143】

このような微小中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フ
ィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは
500 μ m以下、更に好ましくは200 μ m以下の無機質あるいは有機質の材料で構成さ
れた中空体が挙げられる。特に、真比重が1.0g/cm³以下である微小中空体を用い
ることが好ましく、更には0.5g/cm³以下である微小中空体を用いることが好まし
い。

【0144】

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バ
ルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライア
ッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、
カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーン的具体例として、シラスバル
ーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンと
して日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON
& CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING
製のCELAMIC GLASS MODULES、3M製のGLASS BUBBLE
S、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERE
S、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHER
ES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電
工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONI
UM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERA
L TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

【0145】

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示で
き、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、
熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバル
ーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。ま
た、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバ
ルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0146】

これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド
製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンと
してEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてE
MERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンと
してDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラ
メント製のエクспанセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレン
バルーンとしてARCOPOLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE P
OLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE PO
LYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴ
ム製のSX863(P)が、市販されている。

【0147】

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これ

らバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0148】

バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1~50部、更に好ましくは0.1~30部の範囲で使用できる。この量が0.1部未満では軽量化の効果が小さく50部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3~50部、更に好ましくは5~30部が好ましい。

＜物性調整剤＞

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

【0149】

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

＜シラノール含有化合物＞

本発明の硬化性組成物には、硬化物の物性を変える等の必要に応じてシラノール含有化合物を添加しても良い。シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

【0150】

シラノール含有化合物の一つである分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

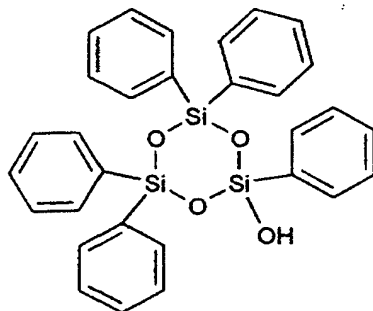
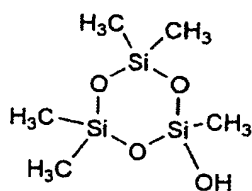
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(n\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{sec-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t\text{-Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

(ただし、上記式中 C_6H_5 はフェニル基を、 C_{10}H_7 はナフチル基を示す。)

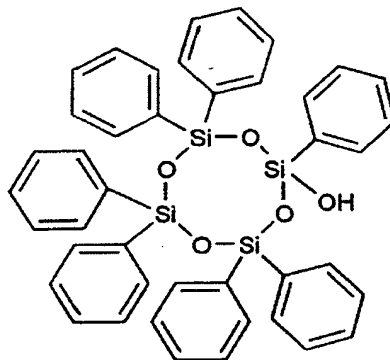
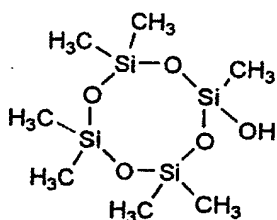
等のような $(\text{R}'')_3\text{SiOH}$ (ただし式中 R'' は同一または異種の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基)で表わすことができる化合物、

【0151】

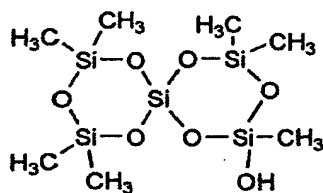
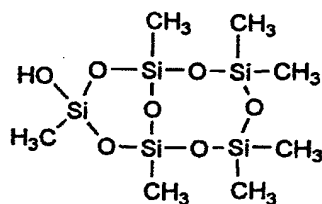
【化7】



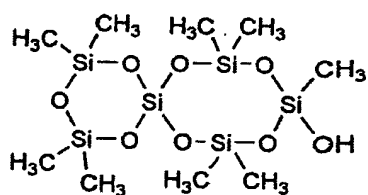
10



20

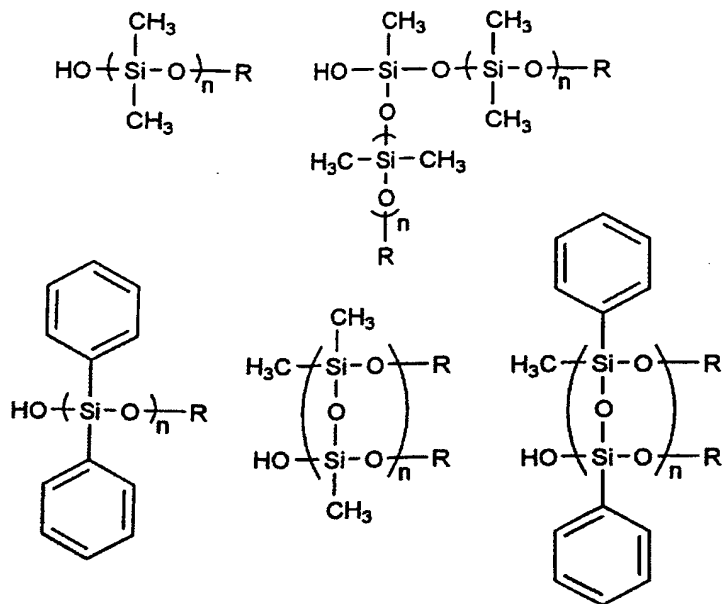


30



等のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、
 【0152】
 【化8】

40



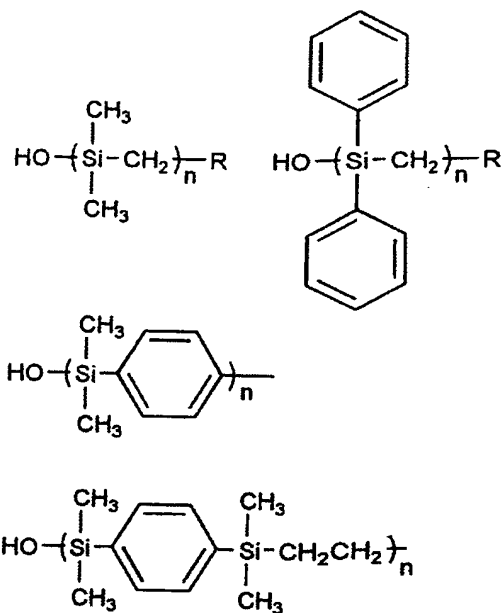
10

等のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物、

20

【0153】

【化9】



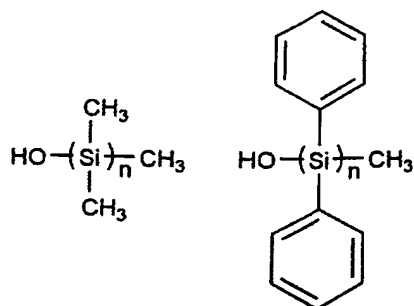
30

等のような主鎖が珪素、炭素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物、

40

【0154】

【化10】

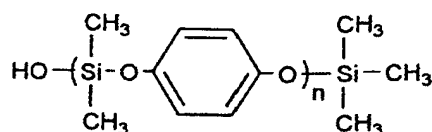


10

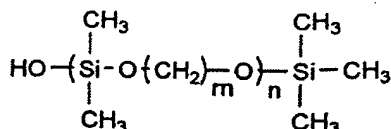
等のようなポリシラン主鎖末端にシラノール基が結合した化合物、

【0155】

【化11】



20



等のような主鎖が珪素、炭素、酸素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物等が例示できる。このうち下記一般式(45)で表される化合物が好ましい。

$(R^{5,8})_3SiOH$ (45)

(式中、 $R^{5,8}$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。複数の $R^{5,8}$ は同一であってもよく又は異なってもよい。)

$R^{2,7}$ は、メチル基、エチル基、ビニル基、t-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

【0156】

中でも、入手が容易であり、効果の点から分子量の小さい(CH_3)₃SiOH等が好ましい。

【0157】

上記、分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、ビニル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

40

また本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、水分と反応して生成する分子内に1個のシラノール基を有する化合物(加水分解生成物)が、上記一般式(45)で表される化合物が好ましい。例えば、特に限定されるわけではないが、後述するような一般式(46)で表される化合物以外に下記の化合物を挙げることができる。

【0158】

N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(t-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチル

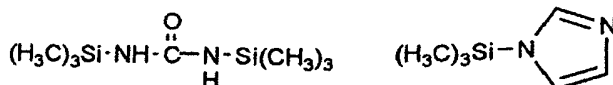
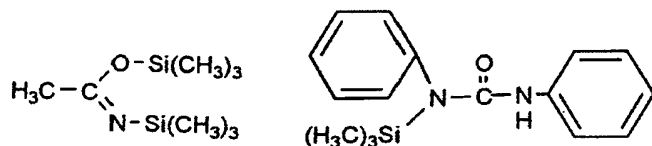
50

ルシラン、(N, N-ジエチルアミノ) トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル) イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル) 化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル) 化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル) 化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル) 化物、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_2$ 、

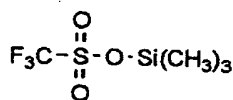
【0159】

【化12】

10



20



等が好適に使用できるが加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

【0160】

さらには本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式(46)で表される化合物が好ましい。

$(\text{R}^{5,8})_3\text{SiO} \cdot \text{R}^{5,9}$ (46)

(式中、 $\text{R}^{5,8}$ は上述したものと同様である。nは正数を、 $\text{R}^{5,9}$ は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての活性水素を除いた基を示す。)

$\text{R}^{5,8}$ は、メチル基、エチル基、ビニル基、t-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

$(\text{R}^{5,8})_3\text{Si}$ 基は、3個の $\text{R}^{5,8}$ が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、nは1~5が好ましい。

【0161】

上記 $\text{R}^{5,9}$ の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタ

40

50

ル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類、尿素、*N*，*N*'-ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、2，4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

【0162】

上記一般式(46)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等、トリメチルシリルクロリドやジメチル(tert-ブチル)クロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる($R^{5,8}$)。Si基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、 $R^{5,8}$ は上述したものと同様である。)。 10

【0163】

上記一般式(46)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、*N*，*O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、*N*-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、*N*-メチル-*N*-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、*N*-(tert-ブチルジメチルシリル)-*N*-メチルトリフルオロアセトアミド、(*N*，*N*-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(*N*，*N*-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1，1，3，3-テトラメチルジシラザン、*N*-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。 20

【0164】

また、一般式($((R^{6,0})_3SiO)(R^{6,1}O)_s$)、*Z*で表わすことができるような化合物、 $CH_3O(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_7Si(CH_3)_3$ 30

(式中、 $R^{6,0}$ は同一または異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基または水素原子、 $R^{6,1}$ は炭素数1~8の2価の炭化水素基、*s*、*t*は正の整数で、*s*は1~6、*s*×*t*は5以上、*Z*は1~6価の有機基)

等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0165】

水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素含有化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素含有化合物が水酸基であるフェノール類およびアルコール類が更に好ましい。 40

【0166】

上記の化合物の中では、*N*，*O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、*N*-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が好ましい。

【0167】

この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個の 50

シラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のようにビニル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

【0168】

シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含有化合物は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下しすぎる。

【0169】

また、シラノール含有化合物をビニル系重合体に添加する時期は特に限定されず、ビニル系重合体の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

<チクソ性付与剤（垂れ防止剤）>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

【0170】

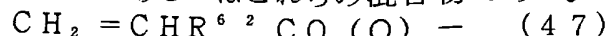
また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

<光硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物理的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置（窓付近）に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和

【0171】

不飽和アクリル系化合物は、下記一般式（47）で表される不飽和基を有する単量体、オリゴマーあるいはこれらの混合物である。



式中、 $\text{R}^{6,2}$ は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

【0172】

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中

にウレタン結合および(メタ)アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

【0173】

ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

【0174】

アジド樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～)に詳細な例示があり、
これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【0175】

上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

【0176】

光硬化性物質は、ビニル系重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

<空気酸化硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良い。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

【0177】

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエンを、C5～C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物(液状ジエン系重合体)やその変性物が特に好ましい。

【0178】

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが挙げられる。
これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

【0179】

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

【0180】

空気酸化硬化性物質は、ビニル系重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加

するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

<酸化防止剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235~242)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0181】

例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系(以上いずれもアデカアークス化学製)、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ(以上いずれも日本チバガイギー製)等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0182】

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(又はジ又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]オクテゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【0183】

商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37（以上いずれもアデカアーガス化学製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれも日本チバガイギー製）、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80（以上いずれも住友化学製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0184】

酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

【0185】

酸化防止剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

<光安定剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても良い。光安定剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0186】

特に限定はされないが、光安定剤の中でも、紫外線吸収剤が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577等のようなトリアジン系、CHIMASSORB81等のようなベンゾフェノン系、チヌビン120（日本チバガイギー製）等のようなベンゾエート系化合物等が例示できる。

【0187】

また、ヒンダードアミン系化合物も好ましく、そのような化合物を以下に記載する。

コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、

ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、N, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリディニル) エステル等が挙げられる。

【0188】

商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL、Irgafos168、（以上いずれも日本チバガイギー製）、MARK LA-52、MARK LA-57、MARK LA-62、

MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68、MARK LA-82、MARK LA-87、(以上いずれもアデカアークス化学製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440(以上いずれも三共製)などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0189】

更には紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物の組合せはより効果を発揮することがあるため、特に限定はされないが併用しても良く、併用することが好ましいことがある。

【0190】

光安定剤は前述した酸化防止剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐候性が向上することがあるため特に好ましい。予め光安定剤と酸化防止剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75(以上いずれも日本チバガイギー製)などを使用しても良い。

【0191】

光安定剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少ない、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0192】

このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

【0193】

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものをを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

<<硬化物>>

<用途>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材シーラントや複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

【0194】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0195】

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、本実施例において「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいう。

【0196】

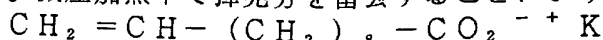
下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

10

（製造例1）

（アルケニル基を有するカルボン酸塩の合成）

メタノール（250 mL）に10-ウンデセン酸（150 g、0.814 mol）、カリウム-tert-ブトキシド（91.3 g、0.814 mol）を加え、0℃で攪拌した。減圧加熱下で揮発分を留去することにより、下式に示すウンデセン酸カリウムを得た。



（BAセミバッチ重合-1 kg）

2 Lのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅（8.39 g、0.0585 mol）、アセトニトリル（112 mL）を投入し、70℃で60分間加熱した。これにアクリル酸ブチル（224 mL、1.56 mol）、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル（17.6 g、0.0488 mol）を加えてさらに30分攪拌した。これにトリアミン（0.41 mL、1.95 mmol）を加えて重合を開始した。この後反応溶液のサンプリングを行なって反応を追跡しながらトリアミン（5.66 mL、27.1 mmol）を加え、また反応開始から55分後からアクリル酸ブチル（895 mL、6.24 mol）を140分かけて加えた。アクリル酸ブチルの添加後さらに170分加熱を続けた。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は92.9%であった。混合物をトルエンで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去することで無色透明重合体[1]を得た。得られた重合体[1]の数平均分子量は21000、分子量分布は1.1であった。

20

【0197】

30

上記重合体[1]（0.35 kg）、上記ウンデセン酸カリウム（8.85 g）及びジメチルアセトアミド350 mLをガラス容器に加え、窒素雰囲気下70℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液の揮発分を減圧加熱下で除去した後、トルエンで希釈してろ過した。ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去して溶液を濃縮した。これに珪酸アルミ（協和化学製、キョーワード700 PEL）をポリマーに対して20 wt%加え、100℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去することにより、アルケニル基末端重合体（重合体[2]）を得た。¹H-NMR測定により、ポリマー1分子あたりに導入されたアルケニル基は1.9個であった。

【0198】

1 L耐圧反応容器に重合体[2]（350 g）、トリメトキシシラン（15.0 mL）、オルトギ酸メチル（3.6 mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P1]）を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、1.4個であった。

40

【0199】

同様に1 L耐圧反応容器に重合体[2]（350 g）と、1-（2-トリメトキシシリルエチニル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（アルケニル基に対して1.5

50

モル当量)、オルトギ酸メチル(3.6 mL)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体(アルケニル基に対して 5×10^{-4} モル当量)を順に仕込み、窒素雰囲気下、100℃で0.5時間、充分加熱攪拌し反応させた。その後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体(重合体[P2])を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

【0200】

同様に1L耐圧反応容器に重合体[2]と、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体(重合体[P3])を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.4個であった。

(製造例2)

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr(8.39g、0.0585mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(112mL)を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(224mL)、2, 5-ジブプロモアジピン酸ジエチル(23.4g、0.0650mol)、トリアミン(0.500mL、0.244mmol)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(895mL)を150分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(2.50mL、12.0mmol)を追加した。反応開始より310分経過後に1, 7-オクタジエン(288mL、1.95mol)、トリアミン(4.0mL、0.0195mol)を加え、引き続き70℃で240分加熱攪拌した。

反応混合物をヘキサンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体(重合体[3])を得た。重合体[3]の数平均分子量は20000、分子量分布は1.3であった。

還流管付2Lセパラブルフラスコに、重合体[3](1.0kg)、安息香酸カリウム(34.8g)、N, N-ジメチル酢酸アミド(1L)を仕込み、窒素気流下70℃で15時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分(KBrおよび余剰な安息香酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[4]を得た。

【0201】

還流管付2L丸底フラスコに、重合体[4](1kg)、珪酸アルミ(200g、協和化学製、キョーワード700PEL)、トルエン(1L)を仕込み、窒素気流下100℃で5.5時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[5]を得た。

【0202】

1L耐圧反応容器に重合体[5](720g)、トリメトキシシラン(31.7mL)、オルトギ酸メチル(8.1mL)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体(重合体[P4])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

【0203】

同様に1L耐圧反応容器に重合体[5]、トリメトキシシラン、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-

ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、トリメトキシシランとジメトキシメチルヒドロシランの投入量はモル比で70対30とした。反応混合物を加熱して反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P5]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、トリメトキシ基が1.2個、ジメトキシメチル基0.5個であった。

【0204】

同様に1L耐圧反応容器に重合体[5]、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P6]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

（製造例3）

還流塔および攪拌機付きの50L重合機に、CuBr（251.82g、1.76mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（3360mL）を加え、68℃で20分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（6.80L）、2, 5-ジブromoアジピン酸ジエチル（526.70g、1.46mol）、トリアミン（12.0mL、0.0585mol）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（26.80L）を204分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（36.0mL、0.176mol）を追加した。反応開始より397分経過後に1, 7-オクタジエン（8640mL、58.5mol）、トリアミン（120mL、0.585mol）を加え、80℃で240分加熱攪拌した。その後トリアミン（80mL、0.390mol）を追加し、90℃で240分加熱攪拌した。

【0205】

反応混合物をトルエンで希釈し、分離板型遠心沈降機を用いて不溶の銅錯体を除去し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体[6]）を得た。重合体[6]の数平均分子量は24000、分子量分布は1.21であった。

還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体[6]（3.0kg）、酢酸カリウム（24.5g）、N, N-ジメチル酢酸アミド（3L）を仕込み、窒素気流下100℃で10時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[7]を得た。

【0206】

還流管付10L丸底フラスコに、重合体[7]（3kg）、ハイドロタルサイト（450g、協和化学製、キョーワード500SH、キョーワード700SL）、キシレン（0.6L）を仕込み、窒素気流下130℃で5.0時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体[8]を得た。

【0207】

2L反応容器に重合体[8]（1000g）、トリメトキシシラン（52mL）、オルトギ酸メチル（13.3mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒とトリメトキシシランを反応途中で追加した。トリメトキシシランの使用量は合計で69mL、白金触媒の使用量は合計で、重合体のアルケニル基に対してモル比で 1×10^{-3} 当量であった。加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P7]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により28500、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシ

リル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.5個であった。

【0208】

同様に2L反応容器に重合体[8]、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルを仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を(未反応の3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが残らないように)十分に減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体(重合体[P8])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により28500、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.8個であった。

【0209】

同様に2L反応容器に重合体[8](1000g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(45mL)、オルトギ酸メチル(13.3mL)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、重合体[P7]同様、白金触媒とジメトキシメチルシランを反応途中で追加した。充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体(重合体[P9])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により28500、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.5個であった。

(製造例4)

特開平11-080249号に記載の実施例2に記載された方法に基づき、ヒドロキシエチル-2-プロモプロピオネートを開始剤とし、臭化第一銅と2, 2-ビピリジルを重合触媒として、アクリル酸-n-ブチルを重合し、重合末期にメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを添加して末端に水酸基を有するポリアクリル酸-n-ブチル(重合体[9])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により6100、分子量分布は1.3であった。

【0210】

これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加えてウレタン化反応を行ない、末端の水酸基をトリメトキシシリル基に変換して、トリメトキシシリル基を有するビニル系重合体(重合体[P10])を得た。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、3.3個であった。

(製造例5)

攪拌機付きの250Lの反応釜に、CuBr(923.3g、6.44mol)を仕込み、反応釜内を窒素シールした後、アセトニトリル(6671g)を加え、65℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(22.0kg)、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル(1931.2g、5.36mol)、アセトニトリル(3000g)、トリアミン(44.8mL、214.6mmol)を加え、反応を開始した。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(88.0kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(179.2mL、859.5mmol)を追加した。引き続き80℃で加熱攪拌後、1, 7-オクタジエン(15.847kg)、トリアミン(672.0mL、3.21mol)を添加し、さらに80℃で10時間加熱攪拌を続けることにより、重合体[10]を含有する反応混合物(重合反応混合物[10'])を得た。反応混合物[10']の揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体(重合体[10])を得た。

【0211】

攪拌機付きの250Lの反応釜に重合体[10](100kg)、メチルシクロヘキサン(100kg)、吸着剤(各2kg、協和化学製、キョーワード500SH、キョーワード700SL)を仕込み、酸素/窒素混合ガス雰囲気下で150℃、2時間加熱攪拌し固体分を分離して重合体[11]を得た。

【0212】

還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体[11](3.2kg)、酢酸カリウム(

10

20

30

40

50

74.1 g)、N, N-ジメチル酢酸アミド (3.2 L) を仕込み、窒素気流下 100℃ で 8 時間加熱撹拌した。加熱減圧下で N, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBr および余剰な酢酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体 [12] を得た。

【0213】

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、重合体 [12] (3 kg)、吸着剤 (1800 g、協和化学製、キョーワード 500 SH、キョーワード 700 SL)、キシレン (1.5 L) を仕込み、窒素気流下 130℃ で 5.0 時間加熱撹拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体 [13] を得た。

【0214】

2 L 反応容器に重合体 [13] (1300 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン (58.5 mL)、オルトギ酸メチル (17.3 mL)、および 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒の使用量は重合体 1 kg に対し白金換算で 30 mg。100℃、3.5 h 加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 [P11]) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 27000、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ¹H NMR 分析により求めたところ、1.8 個であった。

【0215】

同様に、2 L 反応容器に重合体 [13] (1300 g)、1-(2-トリメトキシシリルエチニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (アルケニル基に対して 1.5 モル当量)、オルトギ酸メチル (17.3 mL)、および 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒の使用量は重合体 1 kg に対し白金換算で 20 mg。100℃、3.5 h 加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 [P12]) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 27000、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ¹H NMR 分析により求めたところ、1.7 個であった。

(製造例 6)

還流塔および撹拌機付きの 50 L 重合機を用いて、製造例 3 と同様にして CuBr (188.02 g、1.3107 mol)、アセトニトリル (3226 mL)、アクリル酸ブチル (9396 mL)、アクリル酸エチル (13060 mL)、アクリル酸 2-メトキシエチル (9778 mL)、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル (786.55 g)、トリアミン (187.76 mL)、1, 7-オクタジエン (6452 mL) を原料とし、反応させた反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体 {アルケニル末端ポリ (アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル) の共重合体 [14]} を得た。

【0216】

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、共重合体 [14] (3.0 kg)、酢酸カリウム (24.5 g)、N, N-ジメチル酢酸アミド (3 L) を仕込み、窒素気流下 100℃ で 10 時間加熱撹拌した。加熱減圧下で N, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBr および余剰な酢酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体 {アルケニル末端ポリ (アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル) の共重合体 [15]} を得た。

【0217】

還流管付 10 L 丸底フラスコに、共重合体 [15] (3 kg)、ハイドロタルサイト (450 g、協和化学製、キョーワード 500 SH、キョーワード 700 SL)、キシレン (0.6 L) を仕込み、窒素気流下 130℃ で 5.0 時間加熱撹拌した。珪酸アルミを濾過

により除去した後、ろ液を減圧留去することにより共重合体〔16〕を得た。

【0218】

2 L反応容器に共重合体〔16〕（1000 g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（29.8 mL）、オルトギ酸メチル（11.7 mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒とジメトキシメチルシランを反応途中で追加した。充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系共重合体（共重合体〔P13〕）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により21500、分子量分布は1.3であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.3個であった。

10

【0219】

同様に、2 L反応容器に共重合体〔16〕（1000 g）、1-（2-トリメトキシシリルエチニル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（アルケニル基に対して1.5モル当量）、オルトギ酸メチル（11.7 mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒とジメトキシメチルシランを反応途中で追加した。充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系共重合体（共重合体〔P14〕）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により21500、分子量分布は1.3であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.1個であった。

20

（実施例1～16）

製造例1～6で得られた重合体〔P1～P14〕100部に膠質炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）150部、重質炭酸カルシウム（ナノックス25A：丸尾カルシウム製）20部、酸化チタン（タイペークR-820（ルチル型）：石原産業製）10部、可塑剤（表1に記載）50部、チキソ性付与剤（ディスパロン6500：楠本化成製）2部、老化防止剤（サノールLS-770（HALS）：三共製、チヌビン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）各1部を配合し、更に3本ペイントロールを用いて充分混合した後、各種貯蔵安定剤やその他の各種添加剤（表1に記載）を配合し、充分に手混ぜで混練し、硬化性組成物を作製した。これらの硬化性組成物をガラス瓶に詰め、密封して50℃で2週間静置した後、それぞれの組成物の状態を観測した。更に、これらの硬化性組成物を取り出して硬化触媒（ジブチル錫ジアセトナート、ポリマーに対し1部添加）と混合し、開放系、室温にて一日後の硬化状態を観察した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と各結果を表1に示した。

30

50℃、2週間静置した後の硬化性組成物は何れも変化はしていなかった。また硬化触媒を添加して一日後の硬化性組成物は全て硬化していた。

（比較例1）

製造例5で得られた重合体〔P12〕を使用し、貯蔵安定性改良剤を添加しなかった以外は実施例14と同様の配合組成、作製法にて硬化性組成物を作製した。製造例1～16と同様にこの硬化性組成物を50℃で2週間静置した後、この組成物の状態を観測した。硬化剤の添加部数と結果を表1に示した。表面に皮を張りゲル化していた。

40

【0220】

【表1】

	重合体	各種添加剤(括弧内は添加部数)				50℃、2週間 静置後の組成物の状態	硬化触媒添加 から一日後の 硬化状況
		①	②	③	④		
実施例 1	P1	A(7)	D(50)	—	K(3)	変化なし	硬化
実施例 2	P2	A(7)	D(50)	I(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 3	P1/P3(1:1)	B(7)	E(50)	H(5)	—	変化なし	硬化
実施例 4	P4	B(7)	F(50)	I(5)	L(3)	変化なし	硬化
実施例 5	P5	B(7)	D(50)	J(5)	L(3)	変化なし	硬化
実施例 6	P4/P6(1:1)	C(7)	G(50)	H(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 7	P5/P6(1:1)	C(7)	G(50)	J(5)	—	変化なし	硬化
実施例 8	P4/P5/P6(1:1:1)	C(7)	F(50)	—	K(3)	変化なし	硬化
実施例 9	P7	A(7)	G(50)	J(5)	L(3)	変化なし	硬化
実施例 10	P8	B(7)	E(50)	H(5)	L(3)	変化なし	硬化
実施例 11	P9	C(7)	E(50)	H(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 12	P10	A(7)	F(50)	I(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 13	P11	B(7)	F(50)	H(5)	L(3)	変化なし	硬化
実施例 14	P12	C(7)	G(50)	I(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 15	P13	C(7)	G(50)	I(5)	K(3)	変化なし	硬化
実施例 16	P14	C(7)	G(50)	H(5)	L(3)	変化なし	硬化
比較例 1	P12	—	G(50)	I(5)	K(3)	ゲル化	—

10

20

▲1▼貯蔵安定性改良剤：A…オルトギ酸トリメチル、B…オルトケイ酸テトラエチル、C…ビニルトリメトキシシラン

▲2▼可塑剤：D…G O P（シノクチルフタレート：協和醗酵製）、E…G L G P（シノイソテシルフタレート：協和醗酵製）、F…UP-1000（アクリル系可塑剤、東亜合成製）、G…UP-1020（同）

▲3▼空気酸化硬化性物質：H…桐油、I…亜麻仁油、J…1,2-ホリフタジエン

▲4▼光硬化性物質：K…ヘンタエリスリトールトリアクリレート、L…トリメチロールフクロハントリアクリレート

（実施例17～20）

製造例2～6で得られた重合体[P6、P9、P11、P13]100部に膠質炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）150部、重質炭酸カルシウム（ナノックス25A：丸尾カルシウム製）20部、酸化チタン（タイペークR-820（ルチル型）：石原産業製）10部、アクリル系可塑剤（UP-1020：東亜合成製）60部、チキソ性付与剤（デスパロン6500：楠本化成製）2部、老化防止剤（CHIMASSORB2020FDL（HALS）、チヌビン213：何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）各1部を配合し、プラネタリーミキサーを用いて真空ポンプにて脱揮しながら充分混合した後、更に、貯蔵安定性改良剤としてビニルトリメトキシシランを2部、接着性付与剤としてγ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを各1部づつ添加し、硬化触媒（ジブチル錫ジアセトナート）1部を添加して脱泡しながら攪拌混合して硬化性組成物を作製した。これらの硬化性組成物をカートリッジ（昭和丸筒製）に詰め、密封して50℃で2週間静置した後、それぞれの組成物を取り出しその状態を観測した。更に、それらを開放系、室温にて静置し、一日後の硬化状態を観察した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と各結果を表2に示した。

40

50℃、2週間静置した後の硬化性組成物は何れも変化はしていなかった。また開放系、室温にて静置して一日後の組成物は何れも硬化していた。なお、この硬化性組成物の室温での表面皮張時間（金属スパーテルに硬化性組成物が付着しなくなるまでの時間）を測定

50

したところ何れも0.5～1.5時間であった。

【0221】

【表2】

1液型硬化性組成物	重合体	50℃、2週間静置後の 組成物の状態	一日後の硬化状況
実施例 17	P6	変化なし	硬化
実施例 18	P9	変化なし	硬化
実施例 19	P11	変化なし	硬化
実施例 20	P13	変化なし	硬化

10

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体と貯蔵安定性改良剤を用いた硬化性組成物は、2液型（の主剤）ならびに1液型の何れにおいてもゲル化も硬化不良も見られず、良好な貯蔵安定性を示した。

【0222】

【発明の効果】

本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、貯蔵安定性改良剤からなる硬化性組成物からなり、硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する組成物を実現できる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051726

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08L 57/06

C08K 5/10

C08K 5/541

(21)Application number : 2002-209230

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2002

(72)Inventor : HASEGAWA NOBUHIRO
NAKAGAWA YOSHIKI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition which has improved storage stability.

SOLUTION: This curable composition is characterized by comprising a storage stability-improving agent and a vinylic polymer having at least one cross-linkable silyl groups. The storage stability-improving agent is preferably hydrolysable ester compounds such as trialkyl orthoformate and hydrolysable organic silicon compounds. The vinylic polymer is preferably obtained by a living radical polymerization method such as an atom transfer radical polymerization method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The following two components :

The vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking silyl radical, and the hardenability constituent characterized by containing a storage stability amelioration agent (II).

[Claim 2]

The hardenability constituent according to claim 1 characterized by a storage stability amelioration agent (II) being a dehydrating agent.

[Claim 3]

The hardenability constituent according to claim 2 characterized by a storage stability amelioration agent (II) being the ester compound of hydrolysis nature.

[Claim 4]

The hardenability constituent according to claim 3 characterized by the ester compound of hydrolysis nature being alkylformic acid trialkyl.

[Claim 5]

The hardenability constituent according to claim 3 characterized by the ester compound of hydrolysis nature being a hydrolysis nature organic silicon compound.

[Claim 6]

A hydrolysis nature organic silicon compound is formula R_4-nSiY_n (even if Y contains among a formula the radical which can be hydrolyzed by the univalent organic radical and R contains the functional group, it is not necessary to contain) n — the integer of 1-4 — it is — the hardenability constituent according to claim 5 characterized by being the hydrolysis nature organic silicon compound shown.

[Claim 7]

Formula R_4-nSiY_n (even if Y contains among a formula the radical which can be hydrolyzed by the univalent organic radical and R contains the functional group, it is not necessary to contain) n — the integer of 1-4 — it is — the hardenability constituent according to claim 6 characterized by n of the hydrolysis nature organic silicon compound shown being 3 or 4.

[Claim 8]

Formula R_4-nSiY_n (even if Y contains among a formula the radical which can be hydrolyzed by the univalent organic radical and R contains the functional group, it is not necessary to contain) n — the integer of 1-4 — it is — the hardenability constituent according to claim 6 or 7 characterized by Y of the hydrolysis nature organic silicon compound shown being an alkoxy group.

[Claim 9]

It is a hardenability constituent given in any 1 term among claims 1-8 characterized by containing the vinyl system polymer (I) whose molecular weight distribution is less than 1.8.

[Claim 10]

It is a hardenability constituent given in any 1 term among claims 1-9 characterized by containing the vinyl system polymer (I) which is what is manufactured by mainly carrying out the polymerization of the monomer chosen from the group which a principal chain becomes from an

acrylic (meta) monomer, an acrylonitrile system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer.

[Claim 11]

The hardenability constituent according to claim 10 characterized by a principal chain containing the vinyl system polymer (I) which is an acrylic (meta) polymer.

[Claim 12]

The hardenability constituent according to claim 11 characterized by a principal chain containing the vinyl system polymer (I) which is an acrylic polymer.

[Claim 13]

The hardenability constituent according to claim 12 characterized by a principal chain containing the vinyl system polymer (I) which is an acrylic ester system polymer.

[Claim 14]

It is a hardenability constituent given in any 1 term among claims 1-13 characterized by containing the vinyl system polymer whose principal chain of a vinyl system polymer (I) is what is manufactured by the living radical polymerization method.

[Claim 15]

The hardenability constituent according to claim 14 characterized by a living radical polymerization containing the vinyl system polymer which is an atomic migration radical polymerization.

[Claim 16]

The hardenability constituent according to claim 15 with which an atomic migration radical polymerization is characterized by containing the vinyl system polymer with which the complex chosen from the transition metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal is made into a catalyst.

[Claim 17]

The hardenability constituent according to claim 16 characterized by containing the vinyl system polymer which is a complex with which the metal complex made into a catalyst is chosen from the group which it becomes from the complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron.

[Claim 18]

The hardenability constituent according to claim 17 characterized by containing the vinyl system polymer whose metal complex made into a catalyst is a copper complex.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking silyl radical, and the hardenability constituent containing a storage stability amelioration agent (II).

[0002]

[Description of the Prior Art]

What has a functional group at a functional group, especially the end with the polymer of the vinyl system obtained according to a radical polymerization by one side of the polymer obtained by ionic polymerization or condensation polymerization is hardly put in practical use yet. Also in the vinyl system polymer, the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and what has an alkenyl radical and a cross-linking silyl radical in a side chain is used for the coating of high weatherability etc. On the other hand, polymerization control of an acrylic polymer is not easy because of the side reaction, and installation of the functional group to an end etc. is very difficult.

[0003]

If the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at the chain end can be obtained by the simple approach, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking radical can be obtained.

Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. For example, the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) which uses alkenyl radical content disulfide as a chain transfer agent is indicated by JP.1-247403.A and JP.5-255415.A.

[0004]

In JP.5-262808.A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the disulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0005]

In JP.5-211922.A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the polysulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has a silyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0006]

By these approaches, it is difficult to introduce a functional group into both ends certainly, and the hardened material which has a satisfactory property cannot be obtained. In order to introduce a functional group into both ends certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and it is a production process too problem. Moreover, since the usual radical polymerization is used by these approaches, the molecular weight of the polymer obtained and control of molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight) are difficult.

[0007]

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/47 ページ

technical problem by using the vinyl system polymer which has at least one cross-linking silyl radical, and the hardenability constituent which uses a storage stability amelioration agent (II) as a principal component, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve such a problem.

[0014]

That is, this invention relates to the vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking silyl radical, and the hardenability constituent containing a storage stability amelioration agent (II).

[0015]

Although especially a vinyl system polymer (I) is not limited, it is desirable that the value of the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) measured with gel permeation chromatography and number average molecular weight (Mn) is less than 1.8.

[0016]

Although especially the principal chain of a vinyl system polymer (I) is not limited, furthermore, an acrylic (meta) monomer. It is desirable to mainly carry out the polymerization of the monomer chosen from the group which consists of an acrylonitrile system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer, and to be manufactured, more — desirable — an acrylic (meta) monomer — further — desirable — an acrylic monomer — It is an acrylic ester system monomer more preferably, and it is most desirable to carry out a polymerization and to be manufactured using a butyl acrylate system monomer, from the point that physical properties, such as hypoviscosity of a compound, a low modulus of a hardened material, high elongation, weatherability, and thermal resistance, are required in the application of general *****. Moreover, it is desirable to carry out a polymerization and to be manufactured using an ethyl-acrylate system monomer, in the application of the circumference of the engine of the automobile of which oilproof, thermal resistance, high intensity, etc. are required, a machine, etc. by one side, and it is more desirable to copolymerize an ethyl-acrylate system monomer mainly using an acrylic-acid 2-methoxy ethyl system monomer and a butyl acrylate system monomer, and to be further, manufactured from balance, such as cold resistance. It is possible to change the ratio of a monomer to copolymerize in consideration of physical properties, such as oilproof and a low-temperature property.

[0017]

Moreover, although limitation is not carried out, as for the principal chain of this vinyl system polymer (I), being manufactured according to a living radical polymerization is desirable, and it is more desirable that it is an ionic migration radical polymerization. Furthermore, although limitation is not carried out, as for an ionic migration radical polymerization, it is desirable to make into a catalyst the complex chosen from the transition metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal, it is more desirable, and especially a copper complex is desirable [a radical polymerization] especially, [of the complex chosen from the group which consists of a complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron]

[0018]

The location of the cross-linking silyl radical of a vinyl system polymer (I) has a desirable end, although limitation is not carried out. In addition, although you may have the same functional group as the interior of a principal chain, when asking for rubber elasticity the hardened material made to construct a bridge, it is desirable to have a functional group only at the end.

[0019]

Although especially the number of the cross-linking functional groups of a vinyl system polymer (I) is not limited, in order to obtain a hardened material with more high cross-linking, it is desirable to have one or more pieces on the average, and it is 1.2 or more pieces [3.5 or less] still more preferably 4.0 or less [1.1 or more] more preferably.

[0020]

In order to improve the storage stability of a hardenability constituent, after carrying out 0.1-10 weight section extent addition of the volatile organic compound which has the minimum azeotropic point to water in a hardenability constituent and mixing to homogeneity, there is also the approach of taking out the azeotropic compound of a water-organic compound to a skeleton

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

Artificers have invented many to such a Prior art about the vinyl system polymer which has cross-linking functional groups various until now at the end, its manufacturing method, a hardenability constituent, and an application (see JP.11-080249.A, JP.11-080250.A, JP.11-005815.A, JP.11-116617.A, JP.11-116606.A, JP.11-080571.A, JP.11-080570.A, JP.11-130931.A, JP.11-100433.A, JP.11-116763.A, JP.9-272714.A, JP.9-272715.A, etc.).

[0008]

For example, the silicon content radical which can construct a bridge by having the hydroxyl group or hydrolysis nature machine combined with the silicon atom, and forming siloxane association with hygroscopic moisture etc. also in a room temperature The hardened material obtained from the vinyl system polymer which has (it is also hereafter called a "cross-linking silyl radical"), or its constituent The sealing material in a structural elastic sealing compound sealant, the sealing material for multiple glass, etc. although it excels in thermal resistance or weatherability and especially limitation is not carried out. Electrical insulation materials, such as electrical and electric equipment and electronic-parts ingredients, such as a solar-battery rear-face sealing agent, and pre-insulation an electric wire, material for cables, A binder, adhesives, elastic adhesives, a coating, powder coatings, a coating material, foam, Sealants, such as a can top, the potting agent for electric electronics, a film, a gasket. It is available for various applications, such as a fluid-sealant agent used in casting ingredient, artificial marble, and various molding materials and wired glass, and rust proofing and the sealing agent for waterproofing of a glass laminate end face (cutting section), autoparts, electrical machinery components, various machine parts, etc.

[0009]

A hardenability constituent is classified into two kinds according to the use gestalt at the time of using for these applications. One component type used one carrying out combination seal preservation of all the combination components beforehand, and making harden with the moisture in after [construction] air and another blend components, such as a curing catalyst, a filler, a plasticizer, and water, separately as a curing agent, and is divided into two component types mixed before using this compounding agent and a polymer constituent (base resin). Although two component types can add a coloring agent (toner) as further 3 components at the time of mixing of two components, they also include this in two component types.

[0010]

Some which two component types required time and effort for mixing base resin and a curing agent, and noticed about the appearance which does not involve in a bubble at the time of mixing, and were mixed have difficulty in usage a little — it must use up in a certain time amount. One component type has unnecessary actuation of this point mixing, and, as for a stub, it is far convenient that it can use even if it will set time amount, if it seals etc. as compared with two component types.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, the problem which difficulty arises, and the physical properties of the hardened material after hardening fall, and spoils seal nature which is the original purpose by using the hardenability constituent with which the thickening and gelation progressed for the workability at the time of thickening and gelation progressing while [it] having stored and using it with the moisture at the time of producing a hardenability constituent (compound) while it is convenient may produce one component type. That is, the storage stability of a hardenability constituent might become a problem.

[0012]

Then, this inventions are the vinyl system polymer which has at least one cross-linking silyl radical, and a hardenability constituent which uses a storage stability amelioration agent as a principal component, and are to offer the constituent which improves the storage stability of the hardenability constituent.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

this invention person etc. completed a header and this invention for solving the above-mentioned

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/47 ページ

heating at about 50-90 degrees C, and drawing in with a vacuum pump. As an volatile organic compound which has the minimum azeotropic point to water, hydrocarbons, such as ether; benzene, such as ketones; ethyl ether, such as ester; methyl ethyl ketones, such as alcohols; ethyl acetate, such as halogenide; ethanol, such as a methylene chloride, chloroform, a carbon tetrachloride, and a trichloroethylene, allyl alcohol, 1-propanol, and a butanol, and methyl propionate, and 3-methyl-2-butanone, and isopropyl ether, toluene, a xylene, and a hexane, can be illustrated. However, in order that devolatilization actuation may enter, this approach adds the below-mentioned storage stability amelioration agent (II), and it is [direction] easy and it is desirable.

[0021]

Although especially limitation is not carried out, as for a storage stability amelioration agent (II), it is desirable that it is a dehydrating agent. Although inorganic solid-states, such as 5 oxidation Lynn, a sodium hydrogencarbonate, a sodium sulfate (anhydrous Glauber's salt), and molecular sieves, are sufficient as a dehydrating agent, for a certain reason, as for storage stability worsening or workability, such as removing a solid-state later, becoming the acidity or alkalinity after addition inclining to acidity or basicity, and being easy to condense conversely bad, it is also desirable that it is the ester compound of liquefied hydrolysis nature, and it is more desirable that they are alformic acid trialkyl and a hydrolysis nature organic silicon compound. In alformic acid trialkyl, it is still more desirable that it is what is chosen from alformic acid TORIMECHIRU, alformic acid triethyl, alformic acid TORIPUROPIRU, alformic acid tributyl, and the group that consists of those compounds. moreover, as an ester compound of other desirable hydrolysis nature A hydrolysis nature organic silicon compound is mentioned. As the example Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, methyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Orthosilicic acid tetramethyl (a trimethoxy silane or methyl silicate), orthosilicic acid tetraethyl, orthosilicic acid tetra-propyl, orthosilicic acid tetrabutyl, etc. are mentioned.

[0022]

[Embodiment of the Invention]

This invention relates to a hardenability constituent. Furthermore, they are the following two components in detail.

It is related with the vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and the hardenability constituent containing a storage stability amelioration agent (II). Below, the hardenability constituent of this invention is explained in full detail.

< (Vinyl system polymer) >

< Principal chain >

Artificers have invented many about the vinyl system polymer which has cross-linking functional groups various until now at the polymer end, its manufacturing method, a hardenability constituent, and an application (see JP.11-080249.A, JP.11-080250.A, JP.11-005815.A, JP.11-116617.A, JP.11-116606.A, JP.11-080571.A, JP.11-080570.A, JP.11-130931.A, JP.11-100433.A, JP.11-116763.A, JP.9-272714.A, JP.9-272715.A, etc.). Although not limited especially as a vinyl system polymer (I) of this invention, all the polymers indicated by invention illustrated above can be used suitably.

[0023]

It is not limited especially as a vinyl system monomer which constitutes the principal chain of the vinyl system polymer of this invention, but various kinds of things can be used. If it illustrates, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta)-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic-acid tolyl, DESHIRU, acrylic-acid benzyl, acrylic-acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) Acrylic-acid-3-methoxy butyl, acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl, (Meta) 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta)

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

Metacryloyl acrylate, acrylic-acid (meta) 2-aminoethyl, (Meta) gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethyleneoxide addition product of an acrylic acid (meta), Acrylic-acid trifluoromethyl methyl, an acrylic-acid (meta) 2-trifluoro methyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro ethyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro ethyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro ethyl perfluoro BUCHIRUMECHIRU, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro ethyl, acrylic-acid (meta) perfluoro methyl, (Meta) Acrylic-acid JIPA fluoro methyl methyl, an acrylic acid (meta) 2, 2-JIPA fluoro methyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro methyl perfluoro ECHIRUMECHIRU, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro hexyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro hexyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro DESHIRU methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro DESHIRU ethyl, (Meta) Acrylic (meta) monomers, such as acrylic-acid 2-perfluoro hexadecyl methyl and acrylic-acid (meta) 2-perfluoro hexadecyl ethyl, Styrene, (Meta) Aromatic series vinyl system monomers, such as vinyltoluene, alpha methyl styrene, KURORU styrene, a styrene sulfonic acid, and its salt; Perfluoro ethylene, Fluorine content vinyl system monomers, such as a perfluoro propylene and vinylidene fluoride; Vinyltrimethoxysilane, Silicon content vinyl system monomers, such as vinyltrithoxysilane; A maleic anhydride, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a maleic acid and a maleic acid; A fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a fumaric acid; Maleimide, Methyl maleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; Acrylonitrile, Acrylonitrile system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; butadienes, such as vinyl ester; ethylene, such as propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, benzoic-acid vinyl, and cinnamic acid vinyl, and a propylene, and an isoprene; a vinyl chloride, a vinylidene chloride, an allyl chloride, allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about.

[0024]
It is desirable that it is what is manufactured by mainly carrying out the polymerization of at least one monomer chosen from the group which the principal chain of a vinyl system polymer becomes from an acrylic (meta) monomer, an acrylonitrile system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer. Here -- "mainly" -- it means more than 50 mol % and that it is the above-mentioned monomer 70% or more of preferably among the monomeric units which constitute a vinyl system polymer.

[0025]
Especially, the styrene system monomer from physical properties etc. and (meta) acrylic-acid system monomer of a product are desirable. More preferably, it is an acrylic ester monomer and a methacrylic ester monomer, and is an acrylic ester monomer especially preferably. The point that physical properties, such as hypoviscosity of a compound, a low modulus of a hardened material, high elongation, weatherability, and thermal resistance, are required in the application of general ***** to a butyl acrylate system monomer is still more desirable. The copolymer mainly concerned with the ethyl acrylate on the other hand in the application as which oilproof [such as an automotive application,] etc. is required is still more desirable. It can also transpose a part of ethyl acrylate to butyl acrylate in order to raise that low-temperature property, since it has the inclination to be a little inferior to a low-temperature property, although the polymer mainly concerned with this ethyl acrylate is excellent in oilproof. However, since it follows on increasing the ratio of butyl acrylate and oilproof [the / good] is spoiled, as for the ratio, for the application of which oilproof is required, it is desirable to carry out to 40% or less, and it is more desirable to make it to 30% or less. Moreover, in order to improve a low-temperature property etc., without spoiling oilproof, it is also desirable to use acrylic-acid 2-methoxy ethyl, acrylic-acid 2-ethoxyethyl, etc. by which oxygen was introduced into the alkyl group of a side chain. However, since it is in the inclination for thermal resistance to be inferior with the installation of an alkoxy group which has ether linkage in a side chain, when thermal resistance is required, it is desirable [the ratio] to make it to 40% or less. It is possible to obtain

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04

functions-izing, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required for it, and it has a problem on the financial side also including processing. Moreover, like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the trouble that it is large and only a polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0032]
While termination reaction cannot occur easily and the narrow (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained though it is the radical polymerization made difficult [control] since the termination reaction a "living radical polymerization method" has a high rate of polymerization, and according to coupling of radicals etc. tends to occur unlike these polymerization methods, molecular weight is freely controllable with the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0033]
Therefore, a "living radical polymerization method" has narrow molecular weight distribution, and is more desirable as the manufacture approach of a vinyl system polymer of having the above-mentioned specific functional group for the monomer which can obtain a polymer with low viscosity upwards and has a specific functional group since [of a polymer] it can introduce into the location of arbitration mostly.

[0034]
In addition, although living polymerization means the polymerization to which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium state is also contained. The definition in this invention is also the latter.

[0035]
As for the "living radical polymerization method", research is positively made into groups various in recent years. As the example, for example A journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as 27 volumes and a nitroxide compound as shown in 7228 pages, "The atomic migration radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP) etc. which makes an organic halogenide etc. an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised.

[0036]
Also in a "living radical polymerization method", an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, "The atomic migration radical polymerization method" which carries out the polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst. As the manufacture approach of a vinyl system polymer of in addition to the description of the above-mentioned "living radical polymerization method" having a halogen comparatively advantageous to a functional-group conversion reaction etc. at the end, and having a specific functional group from the degree of freedom of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atomic migration radical polymerization method, Matyjaszewski et al. [for example, J. Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, Science (Science) 1998, 272 volumes, 868 pages, WO 96/No. 30421 official report, WO 97/No. 18247 official report, WO 98/No. 01480 official report, WO 98/No. 40415 official report, or Sawamoto et al. 28 volumes, 1721 pages, JP.9-208816A, JP.8-41117A, etc. will be mentioned in macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995.

[0037]
In this invention, although which approach is used among these living radical polymerizations does not have especially constraint, an atomic migration radical polymerization method is desirable.

[0038]
Although the living radical polymerization is explained below at the detail, the polymerization using 1 of the control radical polymerizations which can be used for manufacture of the vinyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04

the polymer which the ratio was changed in consideration of physical properties, such as oilproof [which is needed], and thermal resistance, a low-temperature property, according to various applications or the purpose demanded, and was suitable. For example, as an example which is excellent in physical-properties balance, such as oilproof, and thermal resistance, a low-temperature property, although limitation is not carried out, the copolymer of an ethyl acrylate / butyl acrylate / acrylic-acid 2-methoxy ethyl (it is 40-50/30 / 20 at a weight ratio) is mentioned. [20-30] [30-20]

[0026]
In this invention, it is desirable other monomers, copolymerization, and that may carry out block copolymerization further and these desirable monomers are contained 40% by the weight ratio in these desirable monomers in that case. In addition, an acrylic acid (meta) expresses an acrylic acid and /, or a methacrylic acid with the above-mentioned transcription.

[0027]
Although especially the molecular weight distribution of the vinyl system polymer of this invention, i.e., the ratio of the weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) which were measured with gel permeation chromatography, (Mw/Mn) are not limited, it is less than 1.8 preferably, is 1.7 or less more preferably, is 1.6 or less still more preferably, is 1.5 or less still more preferably, is 1.4 or less especially preferably, and is 1.3 or less most preferably. In the GPC measurement by this invention, using chloroform as a mobile phase, a polystyrene gel column can perform measurement and number average molecular weight etc. can usually be calculated by polystyrene conversion.

[0028]
Although especially a limit does not have the number average molecular weight of the vinyl system polymer in this invention, when it measures with gel permeation chromatography, the range of 500-1,000,000 is desirable, 1,000-100,000 are more desirable, and 5,000-50,000 are still more desirable.

[The synthesis method of a principal chain]

Although limitation is not carried out, the synthesis method of the vinyl system polymer in this invention has a desirable control radical polymerization, is more desirable, and is desirable. [of especially an atomic migration radical polymerization] [of a living radical polymerization] These are explained below.

Control radical polymerization

A radical polymerization method can be classified into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into the location controlled [end], using an azo system compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator.

[0029]
Although "a general radical polymerization method" is a simple approach, since the monomer which has a specific functional group by this approach is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, it is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a trouble that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by little use conversely. Moreover, since it is a free radical polymerization, the trouble that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0030]
A "control radical polymerization method" can be classified into the "chain transfer agent method" the vinyl system polymer which has a functional group at the end is obtained, and the "living radical polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is mostly obtained by growing without a polymerization growth end causing termination reaction etc. by performing a polymerization using the chain transfer agent which has a further specific functional group.

[0031]
Although a "chain transfer agent method" can obtain a polymer with the high rate of organic-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04

system polymer later explained before that, and a chain transfer agent is explained. Especially as a radical polymerization using a chain transfer agent (telomer), although not limited, the following two approaches are illustrated as an approach of obtaining a vinyl system polymer with the end structure suitable for this invention.

[0039]
They are the approach of obtaining the polymer of a halogen end, using halogenated hydrocarbon as shown in JP.4-132706A as a chain transfer agent, and a method of obtaining the polymer of a hydroxyl-group end, using a hydroxyl-group content mercaptan or a hydroxyl-group content polysulfide as shown in JP.61-271306A, JP.2594402B, and JP.54-47782A etc. as a chain transfer agent.

[0040]
Below, a living radical polymerization is explained.

[0041]
Among those, the approach using radical scavengers, such as a nitroxide compound, is explained first. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (= N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, the nit ROKISHI free radical from annular hydroxy amines, such as a 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical and a 2, 2, 5, 5-permutation-1-pyrrolidinyloxy radical, is desirable. As a substituent, a with a carbon numbers [such as a methyl group and an ethyl group,] of four or less alkyl group is suitable. As a concrete nit ROKISHI free radical compound Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A 2, 2, 6, 6-tetraethyl-1-piperidinyloxy radical, A 2, 2, 6, 6, 6-tetramethyl-1-oxo-1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy radical, 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-2-ISOINDORI nit oxy-radical, N, and N-G tert butylamine oxy-radical etc. is mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical etc. may be used.

[0042]
The above-mentioned radical capping agent is used together with a radical generating agent. It is thought that the resultant of a radical capping agent and a radical generating agent serves as a polymerization initiator, and the polymerization of an addition polymerization nature monomer advances. Although especially both concomitant use rate is not limited, 0.1-10 mols of radical initiators are suitable to radical capping agent 1 Mol.

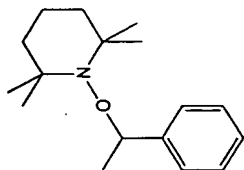
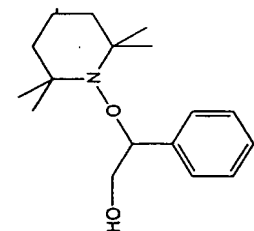
[0043]
As a radical generating agent, although various compounds can be used, the peroxide which may generate a radical is desirable under polymerization temperature conditions. As this peroxide, although limitation is not carried out, there are alkyls perester, such as peroxy carbonates, such as dialkyl peroxide, such as diacyl peroxide, such as benzoyl peroxide and lauryl peroxide, JIKUMIRU peroxide, and G t-butyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, and bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, t-butyl peroxyoctoate, and t-butyl peroxybenzoate, etc. Especially benzoyl peroxide is desirable. Furthermore, radical generating agents, such as a radical generating nature azo compound like azobisisobutyronitril, can also be used instead of peroxide.

[0044]
An alkoxy amine compound as shown in the following figure may be used as an initiator instead of using together a radical capping agent and a radical generating agent as reported by Macromolecules 1995, 28, and P.2993.

[0045]
[Formula 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04



If what has functional groups, such as a hydroxyl group as it shown in the above figure, is used when using an alkoxy amine compound as an initiator, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. If this is used for the approach of this invention, the polymer which has a functional group at the end will be obtained.

[0048]

Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the above-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they are the same as that of what is used about the atomic migration radical polymerization explained below, and are not cared about.

Atomic migration radical polymerization

Next, the more desirable atomic migration radical polymerization method as a living radical polymerization of this invention is explained.

[0047]

In this atomic migration radical polymerization, an organic halogenide especially the organic halogenide (for example, the carbonyl compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position) which has reactant high carbon-halogen association, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator.

If it illustrates concretely,

C6H5-CH2X, C6H5-C(H)(X)CH3, and C6H5-C(X)(CH3) — two (however, the inside of the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

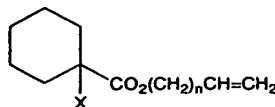
2006/10/04

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20)

XCH2C(O) O nO (CH2) mCH=CH2, H3Ccc (CH2) (H) (X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2, 2 (H3C) C(X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2, CH3CH2C(H) (X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2.

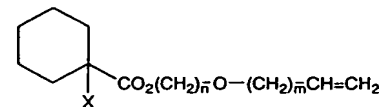
[0051]

[Formula 2]



http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04



(Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20)

o, m, p-XCH2-C6H4-(CH2) n-CH=CH2, o and m, p-CH3C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3 — CH2C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-CH=CH2.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20)

o, m, p-XCH2-C6H4-(CH2) n-O-(CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3 — C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-O-(CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3CH2 — C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-O-(CH2) mCH=CH2.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20)

o, m, and p-XCH2-C6H4-O-(CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3 — C(H) (X)-C6H4-O-(CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3CH2 — C(H) (X)-C6H4-O-(CH2) n-CH=CH2.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20)

o — m — p-XCH — two — C — six — H — four — O — (CH2) — n-O — (CH2) — m-CH=CH — two — o — m — p-CH — three — C — (— H —) — (— X —) — C — six — H — four — O — (CH2) — n-O — (CH2) — m-CH=CH — two — o — m — p-CH — three — CH — two — C — (H) (X)-C6H4-O-(CH2) n-O-CH2 — m-CH=CH — two

(Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20)

The compound further shown by the general formula (3) as an organic halogenide which has an alkyl radical is mentioned.

H2C=C(R3)-R7-C(R4)(X)-R8-R5 (3)

(the inside of a formula, and R3, R4, R5, R7 and X — the above — the same — R8 — direct coupling, —C(O) O— (ester group), and —C(O)— (keto radical) or o—, m—, and p-phenylene group are expressed)

Although R7 is direct coupling or the divalent organic radical (one or more other linkage may be included) of carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, the vinyl group has combined with the carbon which has combined the halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since carbon-halogen association is activated by the contiguity vinyl group, there may not necessarily be need of having C(O) O set, a phenylene group, etc. as R8, and may be direct coupling. When R7 is not direct coupling, in order to activate carbon-halogen association, as R8, O sets, a C(O) C(O) radical, and a phenylene group are desirable.

[0053]

If the compound of a general formula (3) is illustrated concretely,

CH2=CHCH2X, CH2=C(CH3) CH2X, CH2=CHC(H) (X) CH3, CH2=C(C(H)3) (H) (X) CH3, CH2=CHC(H) (X) CH3, 2, CH2=CHC(H) (X) CH2H5, CH2=CHC(H) (X) CH(CH3)2, CH2=CHC(H) (X) C6H5, CH2=C(H)(H) (X) CH2C6H5, CH2=CHCH2C(H) (X)-CO2R, CH2=CH(CH2)2C(H) (X)-CO2R, CH2=CH(CH2)3C(H) (X)-CO2R, CH2=CH(CH2)4C(H) (X)-CO2R, CH2=CHCH2C(H) (X)-C6H5, CH2=CH(CH2)2C(H) (X)-C6H5, CH2=CH(CH2)3C(H) (X)-C6H5, CH2=CH(CH2)4C(H) (X)-C6H5.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and R are the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, and an alkyl radical)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04

** can be mentioned.

[0054]

If the example of a halogenation sulfonyl compound of having an alkyl radical is given, they will be o—, m—, p-CH2=CH-(CH2) n-C6H4-SO2X, o—, m—, and p-CH2=CH-(CH2) n-O-C6H4-SO2X.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20) etc. — it is .

[0055]

What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenide which has the above-mentioned cross-linking silyl radical, for example, is shown in a general formula (4) is illustrated.

R4R5C(X)-R6-R7-C(H)(R3)CH2-[Si(R9)2-b(Y)bO)m-Si(R10)3-a(Y)a (4)

the inside of a formula, and R3, R4, R5, R6, R7 and X — the above — the same — R9 and R10 All The alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an alkyl radical, Or (R') 3SiO — (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' — being the same —

differing — **** — when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R9 or two or more R 10 exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+m>=1.

If the compound of a general formula (4) is illustrated concretely,

XCH2C(O) O nSi (CH2) 3, CH3C (OCH3) (H) (X) C (O) O nSi (CH2) 3, (OCH3) 2C (CH3) (X) C (O) O (CH2) nSi (OCH3) 3, XCH2C(O) O(CH2) nSi (CH3) (OCH3) 2, CH3C(H) (X) C(O) O(CH2) nSi (CH3) (OCH3) 2, 2(CH3) C(X) C(O) O(CH2) nSi2 (CH3) (OCH3).

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine, iodine, and n are the integer of 0-20)

XCH2C(O) O nO (CH2) mSi (CH2) 3 H3Ccc (OCH3) (H) (X) C (O) O nO (CH2) mSi (CH2) 3, (OCH3) 2C (H3C) (X) C (O) O nO (CH2) mSi (CH2) 3, CH3CH2C (OCH3) (H) (X) C (O) O nO (CH2) mSi (CH2) 3, XCH2C (OCH3) (O) O nO (CH2) mSi (CH2) (CH3) 2 H3Ccc (OCH3) (H) (X) C (O) O (CH2) nO(CH2) m-Si (CH3) (OCH3) 2, 2(H3C) C(X) C(O) O(CH2) nO(CH2) m-Si (CH3) (OCH3) 2, CH3CH2C(H) (X) C(O) O(CH2) nO(CH2) m-Si2 (CH3) (OCH3).

(Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine, iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20)

o, m, p-XCH2-C6H4- 2Si (CH2) 3, o and m, p-CH3C (OCH3) (H) (X)-C6H4- 2Si (CH2) 3, o and m, p-CH3CH2C (OCH3) (H) (X)-C6H4- 2Si (CH2) 3, o and m, p-XCH2-C6H4- (OCH3) 3Si (CH2) 3, o and m, p-CH3C (OCH3) (H) (X)-C6H4- 3Si (CH2) 3, o and m, p-CH3CH2C (OCH3) (H) (X)-C6H4- 3Si (CH2) 3, o and m, p-XCH2-C6H4- (OCH3) 2-O- (CH2) 3Si (CH2) 3, o and m, p-CH3C (OCH3) (H) (X)-C6H4- 2-O- (CH2) 3Si (CH2) 3, o and m, p-XCH2-C6H4-O- (OCH3) 3Si (CH2) 3, o and m, p-CH3C (OCH3) (H) (X)-C6H4-O- 3Si (CH2) 3, o and m, p-XCH2-C6H4-O- (OCH3) 3Si (CH2) 3, o and m, p-CH3CH2C (OCH3) (H) (X)-C6H4-O- 3Si (CH2) 3, o and m, p-XCH2-C6H4-O- (OCH3) 2-O- (CH2) 3Si (OCH3) 3, o and m, p-CH3C (H) (X)-C6H4-O-(CH2) 2-O-(CH2) 3Si (OCH3) 3, o and m, p-CH3CH2C(H) (X)-C6H4-O-(CH2) 2-O-(CH2) 3Si3 (OCH3).

(Setting at each above-mentioned ceremony, X is chlorine, a bromine, or iodine)

** is mentioned.

[0056]

As an organic halogenide which has the above-mentioned cross-linking silyl radical, what has the structure shown by the general formula (5) is illustrated further.

(R10)3-a(Y)aSi-[OSi(R9)2-b(Y)b)m-CH2-C(H)(R3)-R7-C(R4)(X)-R8-R5 (5)

(The inside of a formula, and R3, R4, R5, R7, R8, R9, R10, a, b, m, X and Y are the same as the above)

If such a compound is illustrated concretely,

3SiCH2CH2C(H) (X) C6H5, 2(CH3O) (CH3) SiCH2CH2C(H) (X) C6H5, 3(CH3O) Si(CH2)2C(H) (X)-CO2R, (CH3O) 2(CH3) Si(CH2)2C(H) (X)-CO2R, (CH3O) 3Si(CH2)3C(H) (X)-CO2R, 2(CH3O) (CH3) Si(CH2)3C(H) (X)-CO2R, (CH3O) 3Si(CH2)4C(H) (X)-CO2R, 2(CH3O) (CH3) Si(CH2)4C(H)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/10/04

(X)-CO₂R, (CH₃O) 3Si(CH₂)₉C(H) (X)-CO₂R, 2(CH₃O) (CH₃) Si(CH₂)₉C(H) (X)-CO₂R, (CH₃O) 3Si(CH₃) 3C(CH₂) (H) (X)-C₆H₅, 2(CH₃O) (CH₃) Si(CH₂)₃C(H) (X)-C₆H₅, 3(CH₃O) Si(CH₂) 4C(H) (X)-C₆H₅, 2(CH₃O) (CH₃) Si(CH₂)₄C(H) (X)-C₆H₅.

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and R are the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, and an aralkyl radical)

** is mentioned.

[0057]

It is not limited especially as an organic halogenide with the above-mentioned hydroxyl, or a halogenation sulfonyl compound, but the following is illustrated.

HO-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

(For chlorine, a bromine or iodine, and R, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl radical, and n are [the inside of a formula, and X] the integer of 1-20)

It is not limited especially as an organic halogenide with the above-mentioned amino group, or a halogenation sulfonyl compound, but the following is illustrated.

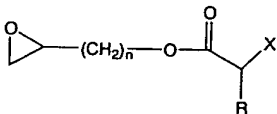
H₂N-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

(For chlorine, a bromine or iodine, and R, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl radical, and n are [the inside of a formula, and X] the integer of 1-20)

It is not limited especially as an organic halogenide with the above-mentioned epoxy group, or a halogenation sulfonyl compound, but the following is illustrated.

[0058]

[Formula 4]



(For chlorine, a bromine or iodine, and R, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl radical, and n are [the inside of a formula, and X] the integer of 1-20)

In order to obtain the polymer which has two or more growth end structures in 1 intramolecular, it is desirable to use an organic halogenide with two or more start points or a halogenation sulfonyl compound as an initiator. If it illustrates concretely,

[0059]

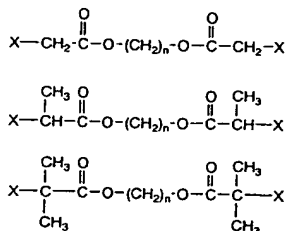
[Formula 5]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

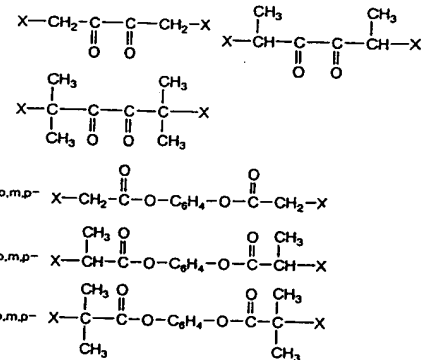
2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

15/47 ページ



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



o,m,p- X-SO₂-C₆H₄-SO₂-X

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

** is mentioned.

[0061]

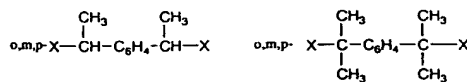
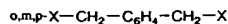
As a vinyl system monomer used in this polymerization, there is especially no constraint and it can use all the already illustrated things suitably.

[0062]

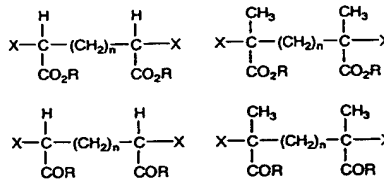
Although not limited especially as a transition metal complex used as a polymerization catalyst, it

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

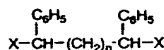
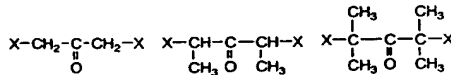
2006/10/04



(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

[0060]

[Formula 6]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

16/47 ページ

is the metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal preferably. Furthermore, as a desirable thing, the complex of zerovalent copper, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, or divalent nickel is mentioned. Especially, a copper complex is desirable, a univalent copper compound is illustrated concretely — if it becomes — a cuprous chloride and bromination — they are the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to raise catalytic activity, ligands, such as polyamine, such as 2,2'-bipyridyl and its derivative, 1, 10-phenanthroline and its derivative, tetramethylethylenediamine, pentamethyl diethylenetriamine, and a hexa methyl tris (2-aminoethyl) amine, are added. A desirable ligand is a nitrogen-containing compound, a more desirable ligand is a chelate mold nitrogen-containing compound, and still more desirable ligands are N, N, N', and N''-pentamethyl diethylenetriamine. Moreover, the tris triphenyl phosphine complex (RuCl₂(PPh₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, aluminum alkoxides are added as an activator. Furthermore, the bis-triphenyl phosphine complex (FeCl₂(PPh₃)₂) of divalent iron, the bis-triphenyl phosphine complex (NiCl₂(PPh₃)₂) of divalent nickel, and the bis-tributyl phosphine complex (NiBr₂(PBu₃)₂) of divalent nickel are also suitable as a catalyst.

[0063]

A polymerization can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. As a class of solvent, hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene, diethylether, Halogenated hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, a methylene chloride, and chloroform, Ketone solvent, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, A methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol, an acetonitrile, Carbonate system solvents, such as ester solvent, such as nitril system solvents, such as propionitrile and a benzonitrile, ethyl acetate, and butyl acetate, ethylene carbonate, and propylene carbonate, etc. are mentioned, and independent or two sorts or more can be mixed and used.

[0064]

Moreover, although limitation is not carried out, a polymerization can be performed in 0 degree C - 200 degrees C, and is 50-150 degrees C preferably.

[0065]

The so-called reverse atom migration radical polymerization is also included in the atomic migration radical polymerization of this invention. A reverse atom migration radical polymerization is the approach of making general radical initiators, such as a peroxide, act and producing the equilibrium same as the result as an atomic migration radical polymerization to Cu (II) when using a high oxidation state (I), for example, Cu, when usual atomic migration radical polymerization catalyst generates a radical as a catalyst. (Macromolecules 1999, 32, 2872 reference).

<Functional group>

The number of cross-linking silyl radicals

Although especially the number of the cross-linking silyl radicals of a vinyl system polymer is not limited, it is desirable to have one or more pieces on the average from a viewpoint of the hardenability of a constituent and the physical properties of a hardened material, and it is 1.2 or more pieces [3.5 or less] still more preferably 4.0 or less [1.1 or more] more preferably.

The location of a cross-linking silyl radical

Since the molecular weight between the points constructing a bridge which has big effect on rubber elasticity can take greatly when especially a rubber-property is required of the hardened material which makes it come to harden the hardenability constituent of this invention, as for at least one of a cross-linking functional group, it is desirable that it is in the end of a chain. It has all cross-linking functional groups at the chain end more preferably.

[0066]

The vinyl system polymer which has the above-mentioned cross-linking silyl radical at least one molecule end, and the method of manufacturing an acrylic polymer especially (meta) are indicated by JP.3-14068.B, JP.4-55444.B, JP.6-211922.A, etc. However, since these approaches

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

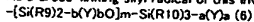
2006/10/04

are the free radical polymerization methods for having used the above "a chain transfer agent method", while the polymer obtained has a cross-linking silyl radical at the chain end at a comparatively high rate, generally the value of the molecular weight distribution expressed with M_w/M_n is as large as two or more, and viscosity has the problem of becoming high. Therefore, a molecular weight distribution is narrow, and in order to obtain the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at the chain end at a high rate, it is desirable (it is a vinyl system polymer with low viscosity, and) to use the above "a living radical polymerization method."

[0067] These functional groups are explained below.

Cross-linking silyl radical

As a cross-linking silyl radical of this invention, it is a general formula (6):



Each of R_9 and R_{10} among type The alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, The aralkyl radical or (R') 3SiO of carbon numbers 7-20 - (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' — being the same — differing — — — — — when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R_9 or two or more R_{10} exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydroxyls nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is $a+mb \geq 1$.

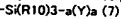
It comes out and the radical expressed is raised.

[0068]

As a hydrolysis nature machine, the radical currently generally [a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI mate radical, the amino group, an amide group, an amino oxy-radical, a sulphydryl group, an alkenyloxy radical, etc.] used, for example is raised. Among these, although an alkoxy group, an amide group, and an amino oxy-radical are desirable, the point of hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to specially an alkoxy group is desirable, the inside of an alkoxy group — a carbon number — being few — although — the direction — reactivity — high — methoxy group > ethoxy group > propoxy group — reactivity becomes low at order and it can choose according to the purpose or an application.

[0069]

A hydrolysis nature machine and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 range, and (a+sigmab) has 1-5 desirable range. When a hydrolysis nature machine and a hydroxyl group join together in [two or more] a cross-linking silyl radical, they may be the same and may differ. Although the silicon atom which forms a cross-linking silyl radical is one or more pieces, in the case of the silicon atom connected by siloxane association etc., it is desirable that they are 20 or less pieces. Especially, it is a general formula (7).



(R_{10} , Y, and a are the same as the above among a formula.) Since the cross-linking silyl radical expressed is easy to receive, it is desirable.

[0070]

In addition, when hardenability is taken into consideration, two or more pieces of a are desirable, although especially limitation is not carried out.

[0071]

Although the polymer which has the hydrolysis nature silicon radical with which two hydrolysis nature machines per silicon atom come to combine the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical is used in many cases To take [when using it at the application etc. and low temperature of adhesives and you need a very quick cure rate especially, the cure rate is not enough, and] out the flexibility after hardening Crosslinking density needed to be reduced, therefore since crosslinking density was not enough, there might be stickiness (surface tack). In that case, it is desirable that a is three things (for example, trimethoxy functional group).

[0072]

Moreover, although hardenability of a is [three things (for example, trimethoxy functional group)] quicker than two things (for example, dimethoxy functional group), about storage

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

19/47 ページ

polymerization nature, such as 1, 5-hexadiene, 1, 7-OKUTA diene, 1, and 9-deca diene, after reaction termination of the telophase of a polymerization reaction or a predetermined monomer is made to react in case a vinyl system polymer is compounded according to a living radical polymerization.

[0079]

(A-c) How to make various kinds of organometallic compounds which have an alkenyl radical like organic tin, such as for example, allyl compound tributyl tin and allyl compound trioctyl tin, react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, and to permute a halogen by it.

[0080]

(A-d) How to make the stabilization carbanion which has an alkenyl radical which is mentioned to a general formula (10) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, and to permute a halogen by it.



the inside of a formula, and R_{17} — the above — the same — both R_{18} and R_{19} are electron withdrawing groups which stabilize carbanion C-, or another side shows [one side] hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, or a phenyl group by said electron withdrawing group. R_{20} may show direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-10, and may include one or more ether linkage. M^+ shows alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion. As an electron withdrawing group of R_{18} and R_{19} , especially the thing that has the structure of $-CO_2R$ and $-C(O)R$ and $-CN$ is desirable.

[0081]

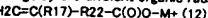
(A-e) The electrophilicity compound which has alkenyl radicals, such as an alkenyl radical content compound which the metal simple substance or organometallic compound like zinc is made to act on the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, prepares an ENORETO anion, and has a leaving group like a halogen or an acetyl group after an appropriate time, a carbonyl compound which has an alkenyl radical, an isocyanate compound which has an alkenyl radical, and acid halide which has an alkenyl radical, and the approach of making it react.

[0082]

(A-f) How to make the oxy-anion or carboxylate anion which has an alkenyl radical as shown in a general formula (11) or (12) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, and to permute a halogen by it.



(R_{17} and M^+ are the same as the above among a formula.) R_{21} may include one or more ether linkage by the divalent organic radical of carbon numbers 1-20.



(R_{17} and M^+ are the same as the above among a formula.) R_{22} may include one or more ether linkage by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20.

**** is mentioned.

[0083]

The synthesis method of the vinyl system polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen association is not necessarily limited to these, although the atomic migration radical polymerization method which makes the above organic halogenides etc. an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is mentioned.

[0084]

Moreover, although the vinyl system polymer which has at least one alkenyl radical can also be obtained from the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group and can use the approach of illustrating below, it is not necessarily limited to these. To the hydroxyl group of the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group

(A-g) How to make a base like sodium methoxide act and make it react with an alkenyl radical content halogenide like an allyl chloride.

[0085]

(A-h) The approach to which alkenyl radical content isocyanate compounds, such as allyl

stability or dynamics physical properties (elongation etc.), the direction of two things may be excellent. In order to maintain hardenability and physical-properties balance, two things (for example, dimethoxy functional group) and three things (for example, trimethoxy functional group) may be used together.

[0073]

For example, since the reactivity of Y becomes high so that a has much Y, when the same, by choosing various Y and a, it is possible to control hardenability, the machine physical properties of a hardened material, etc., and it can choose according to the purpose or an application.

The method of introducing a cross-linking silyl radical

Although the method of introducing the cross-linking silyl radical to the vinyl system polymer of this invention is explained below, it is not limited to this.

[0074]

First, how to introduce a cross-linking silyl radical, an alkenyl radical, and a hydroxyl group by end functional-group conversion is described. Since these functional groups can become each other with a precursor, the sequence which goes back from a cross-linking silyl radical describes.

[0075]

It is the approach of making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical in the vinyl system polymer which has at least one (A) alkenyl radical as the synthetic approach of a vinyl system polymer of having at least one cross-linking silyl radical adding to the bottom of hydrosilylation catalyst existence.

(B) How to make the compound which has in a monad a cross-linking silyl radical, a hydroxyl group like the compound which has an isocyanate radical, and the radical that can react to the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group

(C) The approach to which the compound it has a compound, and the alkenyl radical and cross-linking silyl radical of polymerization nature in 1 molecule is made to react in case a vinyl system polymer is compounded according to a radical polymerization

(D) The approach using the chain transfer agent which has a cross-linking silyl radical in case a vinyl system polymer is compounded according to a radical polymerization

(E) Approach: to which the compound which has stable carbanion with a cross-linking silyl radical in 1 molecule is made to react at the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association is mentioned.

[0076]

The vinyl system polymer which has at least one alkenyl radical used by the approach of (A) is obtained by various approaches. Although a synthetic approach is illustrated below, it is not necessarily limited to these.

[0077]

(A-a) The approach to which the compound it has a compound and the alkenyl radical of polymerization nature and the low alkenyl radical of polymerization nature in a monad which is mentioned to the following general formula (9) in case a vinyl system polymer is compounded according to a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(R_{14} shows hydrogen or a methyl group among a formula, R_{15} shows $-C(O)O-$ or $-o-$, $m-$, and $p-$ phenylene group, and R_{16} may show direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20, and may include one or more ether linkage.) R_{17} shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20.

In addition, although there is no limit at the stage to which the compound it has a compound and the alkenyl radical of polymerization nature and the low alkenyl radical of polymerization nature in a monad is made to react, when it expects a rubber-property, it is desirable [it is especially a living radical polymerization, and] to make it react as the 2nd monomer after reaction termination of the telophase of a polymerization reaction or a predetermined monomer.

[0078]

(A-b) The approach to which the compound which has at least two low alkenyl radicals of

compound isocyanate, are made to react.

[0086]

(A-i) How (meta) to make alkenyl radical content acid halide like acrylic-acid chloride react to the bottom of base existence, such as a pyridine.

[0087]

(A-j) Approach: which makes alkenyl radical content carboxylic acids, such as an acrylic acid, react to the bottom of existence of an acid catalyst is mentioned.

[0088]

When a halogen does not participate in the approach of introducing an alkenyl radical like this invention (A-a) (A-b) directly, it is desirable to compound a vinyl system polymer using a living radical polymerization method. The approach of the point that control is easier to (A-b) is still more desirable.

[0089]

When introducing an alkenyl radical by changing the halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association The organic halogenide which has at least one reactant high carbon-halogen association, Or it is desirable to use the vinyl system polymer which is obtained by carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, making a halogenation sulfonyl compound as an initiator (atomic migration radical polymerization method) and which has at least one reactant high carbon-halogen association at the end. The approach of the point that control is easier to (A-f) is still more desirable.

[0090]

Moreover, although there is especially no limit as a hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical, if a typical thing is shown, the compound shown by the general formula (13) will be illustrated.



Each of R_9 and R_{10} among type The alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, The aralkyl radical or (R') 3SiO of carbon numbers 7-20 - (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' — being the same — differing — — — — — when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R_9 or two or more R_{10} exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydroxyls nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is $a+mb \geq 1$.

Also in these hydrosilane compound, it is especially a general formula (14).



(The inside of a formula, and R_{10} , Y and a are the same as the above)

the compound which comes out and has the cross-linking radical shown — acquisition — it is desirable from an easy point.

[0091]

In case the hydrosilane compound which has the above-mentioned cross-linking silyl radical is made to add to an alkenyl radical, a transition metal catalyst is usually used. As a transition metal catalyst, a complex with the thing which made support, such as a platinum simple substance, an alumina, a silica, and carbon black, distribute a platinum solid-state, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, an aldehyde, a ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned, for example. As an example of catalysts other than a platinum compound, $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl_3$, $RuCl_3$, $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2$ and H_2O , $NiCl_2$, and $TiCl_4$ grade are mentioned.

[0092]

(B) And the manufacture approach of a vinyl system polymer of having at least one hydroxyl group used by the approach of (A-g) - (A-j) is not limited to these approaches, although the following approaches are illustrated.

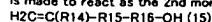
[0093]

(B-a) The approach to which the compound it has a compound, and the alkenyl radical and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/10/04

hydroxyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned to the following general formula (15) in case a vinyl system polymer is compounded according to a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(The inside of a formula, and R14, R15 and R16 are the same as the above)

In addition, although there is no limit at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl radical and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, when it expects a rubber-property, it is desirable (it is especially a living radical polymerization, and) to make it react as the 2nd monomer after reaction termination of the telophase of a polymerization reaction or a predetermined monomer.

[0094]

(B-b) The approach to which for example, 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are made to react after reaction termination of the telophase of a polymerization reaction, or a predetermined monomer in case a vinyl system polymer is compounded according to a living radical polymerization.

[0095]

(B-c) For example, the approach of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using so much a hydroxyl-group content chain transfer agent like the hydroxyl-group content polysulfide shown in JP.5-262808.A,

[0096]

(B-d) For example, the approach of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer using a hydrogen peroxide or a hydroxyl-group content initiator as shown in JP.6-239912.A and JP.8-283310.A,

[0097]

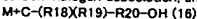
(B-e) For example, the approach of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using alcohols as shown in JP.6-116312.A superfluously,

[0098]

(B-f) For example, the approach of introducing a hydroxyl group into an end by making the halogen of the vinyl system polymer which has reactant high carbon-halogen association in at least one piece react with hydrolysis or hydroxyl group-containing compound by the approach as shown in JP.4-132706.A etc.

[0099]

(B-g) How to make the stabilization carbanion which has a hydroxyl group which is mentioned to a general formula (16) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, and to permute a halogen by it.



(It is the same as the inside of a formula, and R18, R19, R20 and *****)

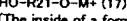
As an electron withdrawing group of R18 and R19, especially the thing that has the structure of $-\text{CO}_2\text{R}$ and $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ and $-\text{CN}$ is desirable.

[0100]

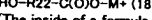
(B-h) How to make the metal simple substance or organometallic compound like zinc act on the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, to prepare an ENORETO anion, and to make aldehydes or ketones react to after an appropriate time.

[0101]

(B-i) How to make the oxy-anion or carboxylate anion which has a hydroxyl group as shown in a general formula (17) or (18) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, and to permute a halogen by it.



(The inside of a formula, R21, and M+ are the same as the above)



(The inside of a formula, R22, and M+ are the same as the above)

(B-j) The approach to which the compound which has the low alkenyl radical and low hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react as the 2nd monomer after reaction

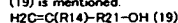
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

termination of the telophase of a polymerization reaction, or a predetermined monomer in case a vinyl system polymer is compounded according to a living radical polymerization.

[0102]

Although not limited especially as such a compound, the compound shown in a general formula (19) is mentioned.



(R14 and R21 are the same as that of what was mentioned above among a formula.)

Although not limited especially as a compound shown in the above-mentioned general formula (19), since it says that acquisition is easy, 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are desirable.

** is mentioned.

[0103]

When a halogen does not participate in the approach of introducing the hydroxyl group [like] which reaches (B-a)-(B-e) in this invention (B-j) directly, it is desirable to compound a vinyl system polymer using a living radical polymerization method. The approach of the point that control is easier to (B-b) is still more desirable.

[0104]

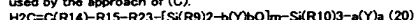
When introducing a hydroxyl group by changing the halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen association, it is desirable to use the vinyl system polymer which is obtained by making a transition metal complex a catalyst by making an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound into an initiator, and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer (atomic migration radical polymerization method) and which has at least one reactant high carbon-halogen association at the end. The approach of the point that control is easier to (B-i) is still more desirable.

[0105]

Moreover, as a compound which has a cross-linking silyl radical, a hydroxyl group like an isocyanate radical, and the radical that can react, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, etc. are mentioned into a monad, for example, and the catalyst of an urethane-ized reaction generally known as occasion demands can be used.

[0106]

As a compound having the alkenyl radical and cross-linking silyl radical of polymerization nature, what is shown, for example by the following general formulas (20), such as trimethoxysilylpropyl (meta) acrylate and methyl dimethoxy silyl propyl (meta) acrylate, is mentioned into the monad used by the approach of (C).



(R9, R10, R14, R15, Y, a, b, and m are the same as the above among a formula.) R23 may include one or more ether linkage by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20.

Especially although there is especially no limit at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl radical and cross-linking silyl radical of polymerization nature in a monad is made to react, it is a living radical polymerization, and when it expects a rubber-property, it is desirable to make it react as the 2nd monomer after reaction termination of the telophase of a polymerization reaction or a predetermined monomer.

[0107]

The mercaptan which has the cross-linking silyl radical which is used by the chain transfer agent method of (D), and which is shown in JP.3-14068.B and JP.4-55444.B as a chain transfer agent which has a cross-linking silyl radical, the hydrosilane which has a cross-linking silyl radical are mentioned.

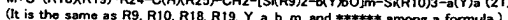
[0108]

The synthesis method of the vinyl system polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen association used by the approach of (E) is not necessarily limited to these, although the atomic migration radical polymerization method which makes the above organic halogenides etc. an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

mentioned. What is shown by the general formula (21) as a compound which has a cross-linking silyl radical and stabilization carbanion is mentioned into a monad.



(It is the same as R9, R10, R18, R19, Y, a, b, m, and ***** among a formula.) R25 in which R24 may include one or more ether linkage by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-10 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10.

As an electron withdrawing group of R18 and R19, especially the thing that has the structure of $-\text{CO}_2\text{R}$ and $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ and $-\text{CN}$ is desirable.

< storage stability amelioration agent (II) >

In the hardenability constituent of this invention, it is desirable as a storage stability amelioration agent (II) that it is a dehydrating agent. Furthermore, it is desirable that it is the ester compound of hydrolysis nature.

[0109]

If it illustrates concretely, as a dehydrating agent, inorganic solid-states, such as 5 oxidation Linn, a sodium hydrogen carbonate, a sodium sulfate (anhydrous Glauber's salt), and molecular sieves, etc. will be mentioned. Although these solid-state dehydrating agents are sufficient, for a certain reason, the below-mentioned ester compound of liquefied hydrolysis nature of storage stability worsening or workability, such as removing a solid-state later, becoming the acidity or alkalinity after addition inclining to acidity or basicity, and being easy to condense conversely bad is also desirable. As an ester compound of hydrolysis nature, what is chosen from the group which consists of those compounds, such as alkanoic-acid acid trialkyl, such as alt.formic acid trialkyl, such as alt.formic acid TORIMECHIRU, alt.formic acid triethyl, alt.formic acid TORIPUOPIRU, and alt.formic acid tributyl, and alkanoic-acid TORIMECHIRU, alt.acetic-acid triethyl, alt.acetic-acid TORIPUOPIRU, alt.acetic-acid tributyl, is mentioned.

[0110]

As an ester compound of the other hydrolysis nature, it is formula $\text{R}4-\text{nSiYn}$ (even if Y contains among a formula the radical which can be hydrolyzed by the univalent organic radical and R contains the functional group, it is not necessary to contain) further. The hydrolysis nature organic silicon compound shown is mentioned. n — the integer of 1-4 — it is — desirable — 3 or 4 — it is — as the example Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, methyltriethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Orthosilicic acid tetramethyl (a tetramethoxy silane or methyl silicate), orthosilicic acid tetraethyl, orthosilicic acid tetra-propyl, orthosilicic acid tetrabutyl, etc. are mentioned.

< The amount used >

as the amount of the storage stability amelioration agent (II) used — the vinyl system (polymer) 100 weight section — receiving — 0.1 — 30 weight section — desirable — 0.3 — 20 weight section — it is 0.5 — 10 weight section more preferably.

[0111]

In addition, although it is desirable to carry out after changing a hardenability constituent into an anhydrous condition, in case these storage stability amelioration agents are added, you may add in the condition [that moisture has been included].

< Hardenability constituent >

In the hardenability constituent of this invention, there are some for which a curing catalyst and a curing agent are needed. Moreover, various kinds of compounding agents may be added according to the target physical properties.

< A curing catalyst and a curing agent >

By forming siloxane association in the bottom of existence of various well-known condensation catalysts or nonexistence conventionally, the polymer which has a cross-linking silyl radical constructs a bridge, and is hardened. As description of a hardened material, it can create broadly from a rubber-like thing to a resin-like thing according to the molecular weight and the principal chain frame of a polymer.

[0112]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

As such a condensation catalyst, for example A dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin diacetate, A dibutyl tin diethyl hexano rate, dibutyl tin JIQUKUTETO, dibutyl tin dimethylmalate, Dibutyl tin diethyl malate, dibutyl tin dibutyl maleate, dibutyl tin G soak chill malate, Dibutyl tin JITORIDE sill malate, dibutyl tin dibenzyl malate, Dibutyl tin maleate, dioctyl tin diacetate, dioctyl tin distearate. Tetraivalent tin compounds, such as a dioctyl tin JIRAU rate, dioctyl tin diethyl malate, and dioctyl tin G soak chill malate; Tin octylate, Monoalkyl tin, such as monobutyl tin compounds, such as divalent tin compound; monobutyl tin tris octoate, such as naphthenic-acid tin and tin stearate, and monobutyl tin TORISSO propoxide, and a mono-octyl tin compound; Tetrabutyl titanate, Titanate, such as tetra-propyl titanate; Aluminum tris acetylacetonate. Organoaluminum compounds, such as aluminum tris ethyl acetoacetate and JIISOPUROPKISHI aluminum ethyl acetoacetate; A carboxylic-acid bismuth, Carboxylic-acid iron, carboxylic-acid titanium, carboxylic-acid lead, carboxylic-acid vanadium, A carboxylic-acid zirconium, carboxylic-acid calcium, a carboxylic-acid potassium, Carboxylic-acid barium, carboxylic-acid manganese, a carboxylic-acid cerium, carboxylic-acid nickel, carboxylic acids (2-ethylhexanoic acid —), such as carboxylic-acid cobalt, carboxylic-acid zinc, and carboxylic-acid aluminum A metal salt, such as a neo decanoic acid, a BASA tic acid, oleic acid, and a naphthenic acid, Or a reactant and mixture with an amine system compound, such as these and the below-mentioned lauryl amine; Zirconium tetra-acetylacetonate, Chelate compounds, such as titanium tetra-acetylacetonate; Monomethylamine, Ethylamine, propylamine, isopropylamine, a butylamine, An amyl amine, hexylamine, an octyl amine, 2-ethylhexylamine, A noryl amine, a DESHIRU amine, a lauryl amine, a pentadecyl amine, Aliphatic series primary amines, such as a cetyl amine, a stearyl amine, and cyclohexylamine; Dimethylamine, Diethylamine, a dipropyl amine, diisopropylamine, dibutyl amine, Diethylamine, a dioctyl amine, a di(2-ethylhexyl) amine, A JIDESHIRU amine, a dilauryl amine, a JISECHIRU amine, a distearyl amine, Aliphatic series secondary amines, such as a methyl stearyl amine, an ethyl stearyl amine, and a butyl stearyl amine; Triamylamine, Aliphatic series tertiary amines, such as trihexyl amine and trioctylamine; A triaryl amine, Aliphatic series partial saturation amines, such as an oleyl amine; as aromatic amine [such as a lauryl aniline, a stearyl aniline, and a triphenylamine], and other amines Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, Diethylenetriamine, triethylenetetramine, an oleyl amine, Cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, Xylene diamine, ethylenediamine, a hexamethylenediamine, Triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2 and 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, A morpholine, N-methyl morpholine, 2-ethyl-4-methylimidazole, Amine system compounds, such as 1 and 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene -7 (DBU), Or salt [with the carboxylic acid of these amine system compounds etc.]; The reactant of a lauryl amine and tin octylate or the reactant of the amine system compound and organic tin compound like mixture and mixture; — low-molecular-weight polyamide resin; obtained from superfluous polyamine and polybasic acid — the resultant gamma-aminopropyl trimethoxysilane of a superfluous polyamine and a superfluous epoxy compound — gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyltriethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl triethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyltriethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-ureido propyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-benzyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-vinylbenzyl-gamma-aminopropyl triethoxysilane, etc. can be mentioned. Moreover, well-known silanol condensation catalysts which are the derivatives which denaturalized these, such as silanol condensation catalysts, such as silane coupling agent, which has amino groups, such as an amino denaturation silyl polymer, a silanizing amino polymer, a partial saturation amino silane complex, a phenylamino long-chain alkyl silane, and amino silanizing silicone, an acid catalyst of further others, and a basic catalyst, can be illustrated.

[0113]

These catalysts may be used independently and may be used together two or more sorts. The loadings of this condensation catalyst have desirable 0.1 — 20 section extent to the vinyl system polymer 100 section (it is the same the weight section and the following) which has at least one

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

cross-linking silyl radical, and its one to 10 section is still more desirable. If the loadings of a silanol condensation catalyst are less than this range, a cure rate may become slow and a hardening reaction may stop being able to go on fully easily. Pot life becomes short too much and it is not desirable from the point of workability except that a good hardened material becomes local generation of heat and local foaming will arise on the other hand at the time of hardening if the loadings of a silanol condensation catalyst exceed this range, and is hard to be obtained. In addition, although especially limitation is not carried out, in order to control hardenability, it is desirable to use a tin system curing catalyst.

[0114]

Moreover, in the hardenability constituent of this invention, in order to raise the activity of a condensation catalyst more, it is also possible to use the silane coupling agent which has the above-mentioned amino group as a co-catalyst like an amine system compound. Although this amino-group content silane coupling agent is a compound which has the radical (henceforth a hydrolysis nature silicon radical) and amino group containing the silicon atom which the hydrolysis nature machine combined and can mention the radical already illustrated as this hydrolysis nature machine, a methoxy group, its ethoxy radical, etc. are desirable from the point of a hydrolysis rate. Especially the two or more numbers of a hydrolysis nature machine have three or more desirable pieces.

[0115]

The loadings of these amine compounds have desirable 0.01 ~ 50 weight section extent to the organic polymer 100 weight section of a vinyl system polymer (I), and further 0.1 ~ its 20 weight sections are more desirable. A cure rate may become it slow that the loadings of an amine compound are under the 0.01 weight section, and a hardening reaction may stop being able to go on fully easily. On the other hand, if the loadings of an amine compound exceed 30 weight sections, pot life may become short too much and it is not desirable from the point of workability.

[0116]

These amine compounds may be used only by one kind, and may carry out two or more kind mixing use.

[0117]

Furthermore, the following general formula (37)

R49aSKORSO4-a (37)

(R49 and R50 are the permutations or the unsubstituted hydrocarbon groups of carbon numbers 1-20 independently among a formula, respectively.) Furthermore, a is 0, 1, 2, or 3. A silicon compound without neither the amino group shown nor a silanol group may be added as a co-catalyst.

[0118]

As said silicon compound, although not carried out, since the effectiveness of limitation that that whose R49 in general formulas (37), such as phenyltrimethoxysilane, phenylmethyldimethoxysilane, phenyldimethyldimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, and triphenyldimethoxysilane, is the aryl group of carbon numbers 6-20 accelerates the hardening reaction of a constituent is large, it is desirable. Especially diphenyldimethoxysilane and diphenyldimethoxysilane are low cost, and since acquisition is easy, they are the most desirable.

[0119]

The loadings of this silicon compound have desirable 0.01 ~ 20 section extent to the vinyl system polymer 100 section, and its 0.1 to 10 section is still more desirable. If the loadings of a silicon compound are less than this range, the effectiveness of accelerating a hardening reaction may become small. On the other hand, when the loadings of a silicon compound exceed this range, the degree of hardness and tensile strength of a hardened material may fall.

[0120]

In addition, the class and addition of a curing catalyst and a curing agent can be chosen with the class of Y of a vinyl system polymer expressed with the general formula (I) of this invention, and (6), or the number of a, and can control hardenability, machine physical properties, etc. of this

invention according to the purpose or an application. When Y is an alkoxy group, the direction with few carbon numbers has high reactivity, and since more ones have high reactivity, a is little, and it is possible to make it harden enough.

<Adhesive grant agent>

In the constituent of this invention, a silane coupling agent and adhesive grant agents other than a silane coupling agent can be added. If an adhesion grant agent is added, when changing joint width etc. according to external force, a sealing material can reduce more the danger of exfoliating from adherends, such as a siding board. Moreover, by the case, the need for use of the primer used for adhesive improvement is lost, and simplification of construction is expected. As an example of a silane coupling agent, the amino group and a sulphydryl group, A silane coupling agent with functional groups, such as an epoxy group, a carboxyl group, a vinyl group, an isocyanate radical, isocyanurate, and a halogen, can be illustrated. As the example gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, isocyanate radical content silanes: gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-aminopropyl methyl diethoxysilane, and gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl triethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-ureido propyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, Amino-group content silanes: gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, such as N-benzyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and N-vinylbenzyl-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, Sulphydryl group content silanes, such as gamma-mercaptopropylmethyl diethoxysilane; Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypropyl methyldimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Epoxy group content silanes, such as beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane; beta-carboxy ethyltriethoxysilane, A beta-carboxy ethyl phenyl bis(2-methoxyethoxy) silane, Carboxy silanes, such as N-beta-(carboxymethyl) aminopropyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane; Vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, vinyl mold partial saturation radical content silanes [such as gamma-AKURO yloxy propylmethyl triethoxysilane,]; — halogen content silanes [such as gamma-chloropropyltrimethoxysilane,]; — isocyanurate silanes, such as tris(trimethoxysilyl) isocyanurate It can mention. Moreover, the amino denaturation silyl polymer which is the derivative which denaturalized these, a silanizing amino polymer, a partial saturation amino silane complex, a phenylamino long-chain alkyl silane, amino silanizing silicone, a block isocyanate silane, silanizing polyester, etc. can be used as a silane coupling agent.

[0121]

The silane coupling agent used for this invention is usually used in the range of the 0.1 to 20 section to the cross-linking silyl radical content vinyl system polymer 100 section. It is desirable to use it in the range of the 0.5 to 10 section especially. The effectiveness of the silane coupling agent added by the hardenability constituent of this invention shows a remarkable adhesive improvement effect under non primer conditions or priming conditions, when it uses for organic base materials, such as inorganic base materials, such as various adherends, i.e., glass, aluminum, stainless steel, zinc, copper, and mortar, and vinyl chloride, an acrylic, polyester, polyethylene, polycarbonate, a polycarbonate. When it is used under non primer conditions, especially the effectiveness of improving the adhesive property over various adherends is remarkable.

[0122]

Especially as examples other than a silane coupling agent, although not limited, an epoxy resin, phenol resin, sulfur, alkyl titanate, aromatic series poly isocyanate, etc. are mentioned, for example.

[0123]

The above-mentioned adhesive grant agent may be used only by one kind, and may carry out two or more kind mixing use. These adhesive property grant agent can improve the adhesive

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

property over adherend by adding. Although especially limitation is not carried out, in order to raise an adhesive property and the adhesive property over metal covering sides, such as an oil pan mechanism, especially, it is desirable also in the above-mentioned adhesive grant agent 0.1 ~ 20 weight section and to use a silane coupling agent together.

[0124]

The class and addition of an adhesive grant agent can be chosen with the class of Y of a vinyl system polymer expressed with the general formula (I) of this invention, and (6), or the number of a, and can control hardenability, machine physical properties, etc. of this invention according to the purpose or an application. Since especially hardenability and elongation are influenced, cautions are required for the selection.

<Plasticizer>

Various plasticizers may be used for the hardenability constituent of this invention if needed. Although it becomes advantageous since elongation of a hardened material can be enlarged or a lot of fillers can be mixed if it is used, using together with the filler which mentions a plasticizer later, it must not necessarily add. Although not limited especially as a plasticizer, for the purpose, such as adjustment of physical properties, and accommodation of description for example, dibutyl phthalate, diethylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic ester, such as butyl benzyl phthalate; Dioctyl adipate, Non-aromatic dibasic acid esters, such as dioctyl sebacate, dibutyl sebacate, and succinic acid isodecyl; Butyl oleate, Aliphatic series ester, such as acetyl RISHIRI Norian acid methyl; Diethylene glycol dibenzoate. The ester of polyalkylene glycols, such as TORIECHIRENGURIKORUJIBENZOETO and pentaerythritol ester; Tricresyl phosphate, phosphoric ester [such as tributyl phosphate,]; — trimellitic acid ester; — polystyrene [such as polystyrene and Poly alpha methyl styrene]; — polybutadiene — Polybutene, a polyisobutylene, butadiene-acrylonitrile, and polychloroprene; chlorinated paraffin; Alkyl diphenyl, hydrocarbon system oil [such as partial hydrogenation terphenyl,]; — process oil; — a polyethylene glycol — The hydroxyl group of polyether polyols, such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene glycol, and these polyethers polyol An ester group. Polyethers, such as a derivative changed into the ether group etc.; Epoxidized soybean oil, Epoxy plasticizers, such as epoxy stearin acid benzyl; A sebacic acid, Dibasic acid and ethylene glycol, such as an adipic acid, an azelaic acid, and a phthalic acid, A diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol. The polyester plasticizers obtained from dihydric alcohol, such as dipropylene glycol; the vinyl system polymers obtained by carrying out the polymerization of the vinyl system monomers including an acrylic plasticizer by various approaches are mentioned.

[0125]

The polymer plasticizer which is the polymer of number average molecular weight 500-15000 especially While being able to adjust mechanical characteristics, such as tensile strength of the hardened material which hardens the viscosity of this hardenability constituent, slump nature, and this constituent, and is obtained by adding, and elongation As compared with the case where the low-molecular plasticizer which is a plasticizer which does not contain a polymer component in a molecule is used, early physical properties are maintained over a long period of time, and it can improve drying [at the time of applying an alkyl paint to this hardened material] (it is also called paintwork). In addition, although limitation is not carried out, even if this polymer plasticizer has a functional group and it does not have it, it is not cared about.

[0126]

Above, although the number average molecular weight of a polymer plasticizer was indicated to be 500-15000, it is 800-10000 preferably and is 1000-8000 more preferably. If molecular weight is too low, a plasticizer can flow out with time by heat or the rainfall, early physical properties cannot be maintained over a long period of time, and alkyl paintwork cannot be improved. Moreover, if molecular weight is too high, viscosity will become high and workability will worsen.

[0127]

Among these polymeric plasticizers, a vinyl system polymer and the thing to dissolve are desirable. A heat-resistant point to compatibility and weatherability, and a vinyl system polymer are desirable especially. Also in a vinyl system polymer, an acrylic polymer is desirable (meta) and an acrylic polymer is still more desirable. The synthesis method of this acrylic polymer can

mention what is obtained by the solution polymerization from the former, a non-solvent mold acrylic polymer, etc. Since the latter acrylic plasticizer is produced without a solvent or a chain transfer agent by the elevated-temperature continuation polymerization method (USP4414370, JP.59-6207.A, JP.5-58005.B, JP.1-313522.A, USP5010166), it is more desirable for the purpose of this invention. Although not limited especially as the example, Toagosei article UP series etc. is mentioned (refer to industrial ingredient October, 1999 issue). Of course, a living radical polymerization method can also be mentioned as other synthesis methods. According to this approach, the molecular weight distribution of that polymer is narrow, it is desirable from hypoviscosity-izing being possible, and an atomic migration radical polymerization method is more more desirable still, but it is not limited to this.

[0128]

Although especially the molecular weight distribution of a polymer plasticizer are not limited, a narrow thing is desirable and less than 1.8 are desirable. 1.7 or less are more desirable, in addition, 1.6 or less are desirable, 1.5 or less are still more desirable, 1.4 especially or less are desirable, and 1.3 or less are the most desirable.

[0129]

The plasticizer containing the above-mentioned polymer plasticizer is not necessarily needed, although you may use it independently and two or more sorts may be used together. Moreover, a low-molecular plasticizer may be further used together using a polymer plasticizer in the range which does not have a bad influence on physical properties depending on the need.

[0130]

In addition, these plasticizers can also be blended at the time of polymer manufacture.

[0131]

although the amount of [in the case used of using a plasticizer] is not limited — the vinyl system polymer 100 weight section — receiving — the 5 ~ 150 weight section — desirable — the 10 ~ 120 weight section — it is the 20 ~ 100 weight section still more preferably. Under in 5 weight sections, if the effectiveness as a plasticizer stops being discovered and the 150 weight sections are exceeded, the mechanical strength of a hardened material runs short.

<Filler>

Various fillers may be used for the hardenability constituent of this invention if needed. Although not limited, especially as a filler Wood flour, pulp, a cotton chip, Asbestos, a glass fiber, a carbon fiber, a mica, walnut shell powder, chaff powder, graphite, the diatom earth, clay, and a silica (fumed silica and a sedimentation nature silica —) A crystalline silica, fused silica, a dolomite, a silicic acid anhydride, a water silicic acid, etc. A reinforcing filler like carbon black; Whiting, a colloidal calcium carbonate. A magnesium carbonate, the diatom earth, baking clay, clay, talc, titanium oxide, A bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a red oxide, aluminum impalpable powder, Fillers, such as the Flint powder, a zinc oxide, an active white, zinc dust, zinc carbonate, and milt bakun; fibrous fillers, such as asbestos, a glass fiber and a glass filament, a carbon fiber, Kevlar fiber, and a polyethylene fiber, etc. are mentioned.

[0132]

Among these fillers, a sedimentation nature silica, fumed silica, a crystalline silica, fused silica, a dolomite, carbon black, a calcium carbonate, titanium oxide, talc, etc. are desirable.

[0133]

The filler mainly chosen from fumed silica, a sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, a water silicic acid, carbon black, a surface treatment detailed calcium carbonate, a crystalline silica, fused silica, baking clay, clay, an active white, etc. can be added to obtain a hardened material with high reinforcement with these fillers especially, inside — specific surface area (based on a BET adsorption process) — more than 50m²/g — usually — 50-400m²/g — the silica of the about 2/g shape of 100-300m of end surfines is preferably desirable. Moreover, the silica to which non-dense water treatment of the front face was beforehand carried out with organic silicon compounds, such as an organosilane, and the ORGANO silazane, a JIORUGANO cyclo polysiloxane, is still more desirable.

[0134]

Especially as a more concrete example of the high silica system filler of reinforcement nature,

although not limited, Aerosil of Japanese Aerosil which is one of the fumed silica, Nipsil of a Japanese silica company industry which is one of the sedimentation method silicas, etc. are mentioned.

[0135]

Moreover, the filler mainly chosen from titanium oxide, a calcium carbonate, talc, ferric oxide, a zinc oxide, milt bakun, etc. can be added to obtain the hardened material whose elongation is size with low strength. In addition, generally, when specific surface area of a calcium carbonate is small, it has that an improvement effect the breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, adhesive, and adhesive [weathering] is not enough. An improvement effect the breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, adhesive, and adhesive [weathering] becomes larger, so that the value of specific surface area is large.

[0138]

Furthermore, it is more more desirable for the calcium carbonate to have performed surface treatment using the finishing agent. When a surface treatment calcium carbonate is used, as compared with the case where the calcium carbonate which has not carried out surface treatment is used, the workability of the constituent of this invention is improved and it is thought that an improvement effect adhesive [of this hardenability constituent] and adhesive [weathering] improves more. As the aforementioned finishing agent, various coupling agents, such as the organic substance, such as a fatty acid, fatty-acid soap, and fatty acid ester, various surface active agents and a silane coupling agent, and a titanate coupling agent, are used. As an example, although not limited to below, the alkyl ester of fatty acids, such as a caproic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, undecanoic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, and oleic acid, and salts, such as sodium of these fatty acids and a potassium, and these fatty acids is mentioned. As an example of a surface active agent, sulfonic acid type anionic surfactants, such as sulfate mold anionic surfactants, such as a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, a long-chain alcoholic sulfate, etc. and those sodium salt, potassium salt, and alkylbenzene sulfonic acid, an alkyl naphthalene sulfonic acid, a paraffin sulfonic acid, an alpha olefin sulfonic acid, an alkyl sulfo succinic acid, etc. and those sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned. As for the throughput of this finishing agent, it is desirable to process in 0.1 ~ 20% of the weight of the range to a calcium carbonate, and it is more desirable to process in 1 ~ 5% of the weight of the range. When throughput is less than 0.1 % of the weight, an improvement effect workability, adhesive, and adhesive [weathering] is not sometimes enough and 20 % of the weight is exceeded, the storage stability of this hardenability constituent may fall.

[0137]

Although especially limitation is not carried out, when using a calcium carbonate, and it expects especially improvement effects, such as the thixotropy of a compound, breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, an adhesive property, and a weathering adhesive property, it is desirable to use a colloid calcium carbonate.

[0138]

On the other hand, although it may add for the purpose of hypoviscosity-izing of a compound, increase in quantity, a cost out, etc., whitening can use the following if needed, when using this whitening.

[0139]

With whitening, a natural choke (chalk), a marble, a limestone, etc. are ground and processed mechanically. Although there are dry process and a wet method about the grinding approach, in order that a wet-grinding article may worsen the storage stability of the hardenability constituent of this invention in many cases, it is common not to be desirable. Whitening serves as a product which has various mean particle diameter by the classification. Although not limited especially, when it expects an improvement effect the breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, adhesive, and adhesive [weathering], the following [50m2/g.] have the desirable value of specific surface area more than 1.5m2/g. below 50m2/g. is still more desirable more than 2m2/g. below 50m2/g. is more desirable more than 2.4m2/g., and below 50m2/g. especially is desirable more than 3m2/g. When specific surface area is under 1.5m2/g.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

the improvement effect is not sometimes enough. Of course, it is not this limitation when aiming only at the case where viscosity is only reduced, or increase in quantity.

[0140]

In addition, the value of specific surface area means the measured value by the air permeability method (how to ask for specific surface area from the permeability of the air over a fine-particles packed bed.) performed according to JIS K 5101 as a measuring method. As measuring equipment, it is desirable to use the Shimadzu specific-surface-area measuring instrument SS-100 mold.

[0141]

These fillers may be independently used together the purpose and if needed, and may use two or more sorts together. Although especially limitation is not carried out, if the value of specific surface area combines the whitening and the colloid calcium carbonate more than 1.5m2/g. if needed, it suppresses the rise of the viscosity of a compound moderately and an improvement effect the breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, adhesive, and adhesive [weathering] can expect it very much, for example.

[0142]

It is desirable to use a filler in the range of the 5 ~ 1000 weight section to the vinyl system polymer 100 weight section, as for the addition in the case of using a filler, it is more desirable to use it in the range of the 20 ~ 500 weight section, and it is desirable especially to use it in the range of the 40 ~ 300 weight section. When loadings are under 5 weight sections, an improvement effect the breaking strength of a hardened material, elongation after fracture, adhesive, and adhesive [weathering] is not sometimes enough and the 1000 weight sections are exceeded, the workability of this hardenability constituent may fall. A filler may be used independently and may be used together two or more sorts.

<Minute empty capsid>

Furthermore, a minute empty capsid may be used together to these reinforcing fillers for the purpose of attaining lightweight-izing and low cost-izing, without causing the big fall of physical properties.

[0143]

The hollow object with which 500 micrometers or less of diameters consisted of ingredients of minerals 200 micrometers or less or the quality of organic still more preferably preferably 1mm or less is mentioned as such a very small empty capsid (henceforth bakun) is indicated by "the latest technique of a functional filler" (CMC), although especially limitation is not carried out. It is desirable to use especially the very small hollow object whose true specific gravity is three or less 1.0 g/cm, and it is desirable to use the very small hollow object which is three or less further 0.5 g/cm.

[0144]

As said inorganic system bakun, silicic acid system bakun and non-silicic acid system bakun can be illustrated, and milt bakun, a pearlite, glass bakun, silica bakun, fly ash bakun, etc. can illustrate alumina bakun, zirconia bakun, a carbon balloon, etc. on non-silicic acid system bakun at silicic acid system bakun. The win light by IJICHI Chemicals as milt bakun as an example of such inorganic system bakun, Nippon Sheet Glass KARUN as the Sanki Engineering SANKI light and glass bakun, The Sumitomo 3M cel star Z-28, MICRO BALLOON made from EMERSON&CUMING, CELAMIC GLASSMODULES made from PITTSBURGE CORNING, As GLASS BUBBLES made from 3M, and silica bakun as Asahi Glass Q-CEL, Taiheyo Cement E-SPHERES, and fly ash bakun CEROSPHERES made from PFAMARKETING, FILLITE made from FILLITE U.S.A., HOLLOW ZIRCONIUM SPHEES of the product made from ZIRCOA as Showa Denko BW as alumina bakun, and zirconia bakun, The KUREKASU fair made from the Kureha chemistry and the car boss fair made from GENERAL TECHNOLOGIES are marketed as a carbon balloon.

[0145]

As said organic system bakun, the bakun of thermosetting resin and the bakun of thermoplastics can be illustrated and phenol bakun, epoxy bakun, and urea bakun can illustrate saran bakun, polystyrene bakun, polymethacrylate bakun, polyvinyl alcohol bakun, and styrene-acrylic bakun on

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

thermosetting bakun at thermoplastic bakun. Moreover, the bakun of the thermoplastics which constructed the bridge can also be used. The bakun after foaming is sufficient, and bakun here is made to foam, after blending the thing containing a foaming agent, and is good also as bakun.

[0146]

Union Carbide UCAR and PHENOLIC MICROBALLOONS as phenol bakun as an example of such organic system bakun, ECCOSPHERES of the product made from EMERSON&CUMING as epoxy bakun, ECCOSPHERES VF-O of the product made from EMERSON&CUMING as urea bakun, SARAN MICROSPHERES of the product made from DOW CHEMICAL as saran bakun, Expancel made from a Japanese filament, the Matsumoto Yushi-Seiyaku Matsumoto microspheres, DYLLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE of the product made from ARCOPLYMERS as polystyrene bakun, Product made from BASF WYANDOTE Japan Synthetic Rubber SX863 (P) is marketed by EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS and bridge formation mold styrene-acrylic-acid bakun.

[0147]

The above-mentioned bakun may be used independently, and two or more kinds may be mixed and it may be used. Furthermore, what processed the front face of these bakuns in order to improve dispersibility and the workability of a compound by a fatty acid, fatty acid ester, rosin, rosin acid lignin, the silane coupling agent, the titanium coupling agent, the aluminum coupling agent, a polypropylene glycol, etc. can be used. Without spoiling flexibility, and elongation and reinforcement among the physical properties at the time of stiffening a compound, such bakuns are used in order to make it lightweight-ize and to cut down the cost.

[0148]

Although especially the content of bakun is not limited, it can be preferably used in the range of the 0.1 to 30 section still more preferably the 0.1 to 50 section to the vinyl system polymer 100 weight section. The fall of tensile strength may be accepted among mechanical characteristics when the effectiveness of lightweight-izing is small in the less than 0.1 sections and this amount stiffens this compound in the 50 or more sections. Moreover, when the specific gravity of bakun is 0.1 or more, the five to 30 section is still more preferably desirable the three to 50 section.

<Physical-properties regulator>

The physical-properties regulator which adjusts the tractive characteristics of the hardened material generated if needed to the hardenability constituent of this invention may be added.

[0149]

Although not limited especially as a physical-properties regulator, for example Methyl trimethoxysilane, Alkyl alkoxysilane, such as dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, and n-propyltrimethoxysilane; Dimethyl JILISO propenoxysilane, Alkyl iso propenoxysilane, such as methyl TORISO propenoxysilane and gamma-glycidoxy propylmethyl JILISO propenoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methylmethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, The alkoxysilane; silicone varnishes which have functional groups, such as N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, and gamma-mercapto propylmethyl dimethoxysilane; polysiloxanes are mentioned. By using said physical-properties regulator, the degree of hardness when stiffening the constituent of this invention is raised, or a degree of hardness is lowered and elongation can be taken out. The above-mentioned physical-properties regulator may be used independently, and may be used together two or more sorts.

<Silanol content compound>

A silanol content compound may be added if needed [such as changing the physical properties of a hardened material into the hardenability constituent of this invention,]. A silanol content compound means the compound which has one silanol group in intramolecular, and/or the compound which can generate the compound which has one silanol group in intramolecular by reacting with moisture. These may use only one side and may use both compounds for coincidence.

[0150]

Especially the compound that has one silanol group in the intramolecular which is one of the silanol content compounds is a compound which it was not limited but was shown below.

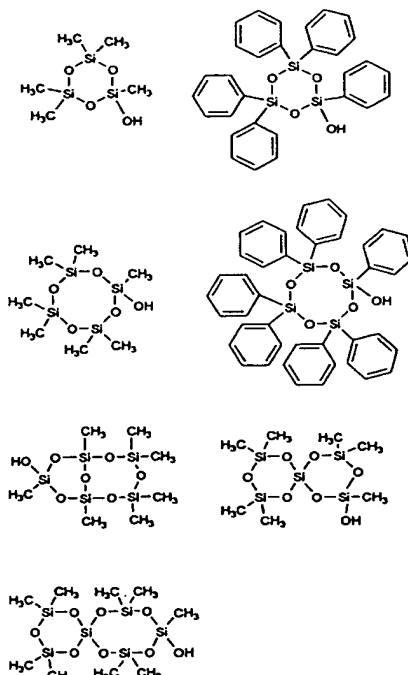
3SiOH, 3(CH3CH2) SiOH, 3(CH3CH2CH2) SiOH, (CH3) 3SiOH, 3(sec-Bu) SiOH, 3(t-Bu) SiOH, (n-Bu) Si(CH3)2OH, 3(C5H11) SiOH, 3(C6H13) SiOH, (t-Bu) (C6H5) 3SiOH, 2(C6H5) Si(CH3) OH, Si(C6H5) (CH3)2OH, 2(C6H5) Si(C2H5) OH, C6H5Si(C2H5)2OH, C6H5CH2Si(C2H5)2OH, C10H7Si(CH3)2OH

(However, among the above-mentioned formula, C6H5 show a phenyl group and C10H7 show a naphthyl group.)

The compound which can express with 3SiOH (it corrects and Rin formula) is a permutation, an unsubstituted alkyl group, or an aryl group the same or of a different kind like ** (R').

[0151]

[Formula 7]

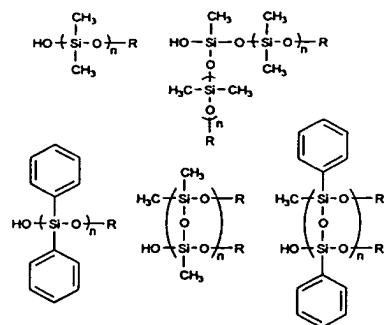


http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

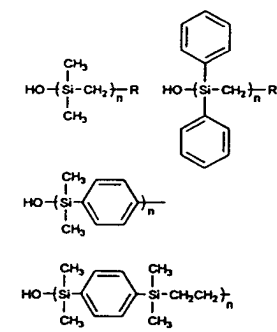
The annular polysiloxane compound containing a silanol group like **, [0152]

[Formula 8]



The chain-like polysiloxane compound containing a silanol group like **, [0153]

[Formula 9]



http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

35/47 ページ

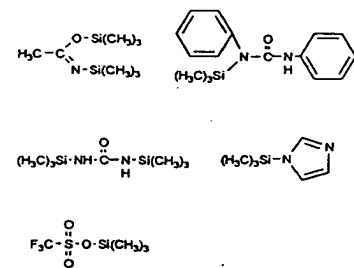
one silanol group is expressed with the above-mentioned general formula (45) to the intramolecular which reacts with moisture and is generated is desirable. For example, although not necessarily limited especially, the following compound can be mentioned in addition to the compound expressed with a general formula (46) which is mentioned later.

[0158]

N, an O-bis(trimethylsilyl) acetamide, N-(trimethylsilyl) acetamide, A bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, A bis(trimethylsilyl) urea, an N-(t-butyl)dimethylsilyl N-methyl trifluoroacetamide, A trimethyl silane, a trimethyl (N and N-diethylamino) silane, (N and N-dimethylamino) Hexamethyldisilazane, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl disilazane, N-(trimethylsilyl) imidazole, trimethylsilyl trifluoromethane sulfonate, A trimethylsilyl phenoxide, the trimethylsilylation object of n-octanol. The trimethylsilylation object of 2-ethyl hexanol, the tris (trimethylsilyl) ghost of a glycerol. The tris (trimethylsilyl) ghost of trimethylol propane, the tris (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, the tetrapod (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, 3(CH₃) SiNHSi (CH₃)₃, 3(CH₃) SiNSi₂ (CH₃).

[0159]

[Formula 12]



Although ** can use it suitably, from the amount of the content silanol group of a hydrolysis product, especially 3(CH₃) SiNHSi (CH₃)₃ is desirable.

[0160]

Although especially the compound that can generate the compound which has one silanol group in intramolecular by reacting with the moisture which is furthermore one of the components of this invention is not limited, its compound expressed with the following general formula (46) in addition to the above-mentioned compound is desirable.

((R58)3SiO)nR59 (46)

(R58 is the same as that of what was mentioned above among a formula.) The radical n was excluding the positive number and excluding [R59] a part or all active hydrogen from the active hydrogen content compound is shown.

R58 has a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, t-butyl, and a desirable phenyl group, and its a methyl group is still more desirable.

(R58) 3Si radical has especially the desirable trimethylsilyl radical all of whose three R58 are methyl groups. Moreover, as for n, 1-5 are desirable.

[0161]

Although not limited especially as an active hydrogen content compound used as the origin of the above R59 For example, a methanol, ethanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, n-octanol, 2-

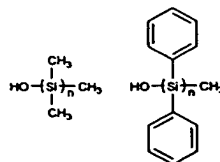
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

The compound which the silanol group combined with the polymer end which a principal chain like ** becomes from silicon and carbon.

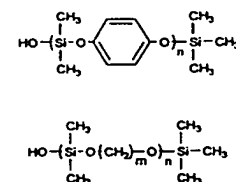
[0154]

[Formula 10]



The compound which the silanol group combined with a polysilane principal chain end like **, [0155]

[Formula 11]



The compound which the silanol group combined with the polymer end which a principal chain like ** becomes from silicon, carbon, and oxygen can be illustrated. Among these, the compound expressed with the following general formula (45) is desirable.

(R58)3SiOH (45)

(R58 shows the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 among a formula.) Two or more R58 may be the same, or may differ.

R27 has a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, t-butyl, and a desirable phenyl group, and its a methyl group is still more desirable.

[0156]

Especially, acquisition is easy and 3SiOH with small (CH₃) molecular weight etc. is desirable from the point of effectiveness.

[0157]

By reacting with siloxane association generated according to the cross-linking silyl radical of a vinyl system polymer, or bridge formation, the compound which has one silanol group in the above and intramolecular decreases the number of the points constructing a bridge, and is presumed to be what has given flexibility to the hardened material.

Moreover, although especially the compound that can generate the compound which has one silanol group in intramolecular by reacting with the moisture which is one of the components of this invention is not limited, its compound by which the compound (hydrolysis product) which has

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

JP.2004-051726.A [DETAILED DESCRIPTION]

36/47 ページ

ethylhexanol, benzyl alcohol, Ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, a polypropylene glycol, A propanediol, tetramethylene glycol, a polytetramethylene glycol, Alcohols, such as a glycerol, trimethylol propane, and pentaerythritol; A phenol, Phenols, such as cresol, bisphenol A, and a hydroquinone; Formic acid, An acetic acid, a propionic acid, a lactic acid, a palmitic acid, stearic acid, behenic acid, An acrylic acid, a methacrylic acid, oleic acid, linoleic acid, a linolenic acid, A sorbic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, an adipic acid, a maleic acid, Carboxylic-acids: ammonia, such as a benzoic acid, a phthalic acid, a terephthalic acid, and trimellitic acid; Monomethylamine, Dimethylamine, ethylamine, diethylamine, n butylamine, Amines, such as an imidazole; ketones, such as ureas; acetones [such as an acid-amides /, such as an acetamide and a benzamide, /, urea, N and N'-diphenylurea], acetylacetone, 2, and 4-hepta-dione, are mentioned.

[0162]

The compound which can generate the compound which has one silanol group in intramolecular by reacting with the moisture expressed with the above-mentioned general formula (46) For example, although it can obtain by making active hydrogen, such as a halogen radical, and the compound which has the radical which can react to an above-mentioned active hydrogen content compound etc. with 3Si radical called silylation reagents, such as trimethylsilyl chloride and dimethyl (t-butyl) chloride, (R58) It is not limited to these (however, R58 is the same as that of what was mentioned above).

[0163]

When the compound expressed with the above-mentioned general formula (46) is illustrated concretely, an ant ROKISHI trimethyl silane, N, an O-bis(trimethylsilyl) acetamide, N-(trimethylsilyl) acetamide, A bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, A bis(trimethylsilyl) urea, an N-(t-butyl)dimethylsilyl N-methyl trifluoroacetamide, A trimethyl silane, a trimethyl (N and N-diethylamino) silane, (N and N-dimethylamino) Hexamethyldisilazane, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl disilazane, N-(trimethylsilyl) imidazole, trimethylsilyl trifluoromethane sulfonate, A trimethylsilyl phenoxide, the trimethylsilylation object of n-octanol. The trimethylsilylation object of 2-ethyl hexanol, the tris (trimethylsilyl) ghost of a glycerol. Although the tris (trimethylsilyl) ghost of trimethylol propane, the tris (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, the tetrapod (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, etc. are mentioned, it is not limited to these. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0164]

Moreover, the compound which can express with a general formula (R60) (s) (3SiO) tZ (R61O), CH₃O (CH₂CH(CH₃) O) 5Si (CH₃)₃, CH₂=CHCH₂CH₂CH(CH₃) O) 5Si (CH₃)₃, 3(CH₃) SiO (CH₂CH(CH₃) O) 5Si (CH₃)₃, 3(CH₃) SiO (CH₂CH(CH₃) O) 7Si₃ (CH₃)

(The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and s and t of a univalent hydrocarbon group a permutation the same [R60] of a different kind or unsubstituted or a hydrogen atom, and R61 are positive integers among a formula, and, for 1-6, and sxt, 5 or more and Z are [s] the organic radical of 1 - 6 **)

**** — it can be used suitably. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0165]

By reacting with moisture, in the compound which can generate the compound which has one silanol group in intramolecular, the active hydrogen content compound generated after hydrolysis at the point which does not have a bad influence on storage stability, weatherability, etc. has phenols, acid amides, and desirable alcohols, and its phenols and alcohols whose active hydrogen content compound is a hydroxyl group are still more desirable.

[0166]

In the above-mentioned compound, the trimethylsilylation object of N, an O-bis(trimethylsilyl) acetamide, N-(trimethylsilyl) acetamide, a trimethylsilyl phenoxide, and n-octanol, the trimethylsilylation object of 2-ethyl hexanol, the tris (trimethylsilyl) ghost of a glycerol, the tris (trimethylsilyl) ghost of trimethylol propane, the tris (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, the tetrapod (trimethylsilyl) ghost of pentaerythritol, etc. are desirable.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

[0167]

The compound which can generate the compound which has one silanol group in intramolecular generates the compound which has one silanol group in intramolecular by reacting with moisture after the time of hardening, or hardening by reacting with this moisture at the time of storage. Thus, by reacting with siloxane association generated as mentioned above according to the cross-linking silyl radical of a vinyl system polymer, or bridge formation, the compound which has one silanol group in the generated intramolecular decreases the number of the points constructing a bridge, and is presumed to be what has given flexibility to the hardened material.

[0168]

The addition of a silanol content compound can be suitably adjusted according to the expected physical properties of a hardened material. A silanol content compound — the vinyl system polymer 100 weight section — receiving — 0.1 — 50 weight section — desirable — 0.3 — 20 weight section — 0.5–10 weight section addition can be carried out still more preferably. Under in the 0.1 weight section, if the addition effectiveness does not show up but 50 weight sections are exceeded, bridge formation will become inadequate and the reinforcement and the gel molar fraction of a hardened material will fall too much.

[0169]

Moreover, it may not be limited, but you may add at the time of manufacture of a vinyl system polymer, and especially the stage to add a silanol content compound to a vinyl system polymer may be added at the time of production of a hardenability constituent.

<Thixotropic grant agent (lappet inhibitor)>

In the hardenability constituent of this invention, a lappet is prevented if needed, and in order to improve workability, a thixotropic grant agent (lappet inhibitor) may be added.

[0170]

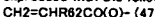
Moreover, although not limited especially as a lappet inhibitor, metallic soap, such as polyamide waxes, hydrogenation castor oil derivative, calcium stearate, aluminum stearate, and barium stearate, is mentioned, for example. These thixotropic grant agent (lappet inhibitor) may be used independently, and may be used together two or more sorts.

<Photoresist matter>

In the hardenability constituent of this invention, the photoresist matter may be added if needed. The photoresist matter causes a chemical change by operation of light for a short time, and the molecular structure produces physical-properties-change of hardening etc. By adding this photoresist matter, the adhesiveness on the front face of a hardened material at the time of stiffening a hardenability constituent (it is also called a residual tack) can be reduced. Although this photoresist matter is matter which can be hardened by hitting light, the typical photoresist matter is matter which can be stiffened by putting on the location (near an aperture) where an indoor day hits gently at a room temperature for one day. Although many things, such as a constituent containing an organic monomer, oligomer, resin, or them, are known by this kind of compound and especially that class is not limited to it, a partial saturation acrylic compound, Pori cinnamic-acid vinyl, or azide-ized resin is mentioned, for example.

[0171]

Partial saturation acrylic compounds are the monomer which has the partial saturation radical expressed with the following general formula (47), oligomer, or such mixture.



R₂ shows hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1–10, the aryl group of carbon numbers 6–10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7–10 among a formula.

[0172]

As a partial saturation acrylic compound, specifically Ethylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol. The acrylic ester (meta) of low-molecular-weight alcohols, such as neopentyl alcohol; Bisphenol A. The acrylic ester (meta) of the alcohols which denaturalized an acid or the above-mentioned low-molecular-weight alcohol, such as isocyanuric acid, etc. by ethylene oxide or propylene oxide; The polyether polyol to which a principal chain has a hydroxyl group at the end by the polyether. The polymer polyol obtained by carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer in the polyol whose principal chain is a polyether.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

The polyester polyol to which a principal chain has a hydroxyl group at the end with polyester. A principal chain is a vinyl system or (meta) an acrylic polymer. Acrylic ester (meta), such as polyol which has a hydroxyl group in a principal chain; The epoxy acrylate system oligomer; polyol obtained by making an epoxy resin and acrylic acids (meta), such as the bisphenol A mold and a novolak mold, react, the urethane acrylate system oligomer which has a urethane bond and (meta) an acrylic radical is mentioned into the chain obtained by making the poly isocyanate, hydroxyl-group content (meta) acrylate, etc. react.

[0173]

Pori cinnamic-acid vinyl is the photopolymers which make a cinnamoyl radical a sensitization radical, and although polyvinyl alcohol was esterified with the cinnamic acid, the Pori cinnamic-acid vinyl system derivative of others many is mentioned.

[0174]

azide-ized resin is known as a photopolymer which makes an azide radical a sensitization radical, and the rubber sensitization liquid which usually added the azide compound as a sensitization agent has detailed "a photopolymer" (from March 17, Shows 47 publication, printing society publication section issue, and 93 pages — 106 pages to 117page-) instantiation, and it is independent in these — or it can mix and can be used if needed, being able to add a sensitizer.

[0175]

A partial saturation acrylic compound is desirable at the reason for being easy to deal with it in the above-mentioned photoresist matter.

[0176]

As for the photoresist matter, it is desirable to carry out 0.01–20 weight section addition to the vinyl system polymer 100 weight section. Under in the 0.01 weight section, when effectiveness is small and exceeds 20 weight sections, the bad influence to physical properties may come out. In addition, addition of accelerators, such as sensitizers, such as ketones and a nitro compound, and amines, may heighten effectiveness.

<Air-oxidation hardenability matter>

In the hardenability constituent of this invention, the air-oxidation hardenability matter may be added if needed. The air-oxidation hardenability matter is a compound which has the partial saturation radical which can carry out bridge formation hardening by the oxygen in air. By adding this air-oxidation hardenability matter, the adhesiveness on the front face of a hardened material at the time of stiffening a hardenability constituent (it is also called a residual tack) can be reduced. The air-oxidation hardenability matter in this invention is matter which can be hardened by making air contact, and, more specifically, has the property which reacts with the oxygen in air and is hardened. The typical air-oxidation hardenability matter can be indoors stiffened by carrying out Hazama gentle placement for one day for example, in air.

[0177]

The acrylic polymer which denaturalized as air-oxidation hardenability matter with the various alkyl-resin; drying oil denaturalized and obtained in drying-oil; these drying oil, such as tung oil and linseed oil, for example, epoxy system resin, silicone resin; the various denaturation objects (a malein-ized denaturation object, boiled oil denaturation object, etc.) of the polymer, the copolymer and also this polymer of C5 – C8 diene, or a copolymer etc. are mentioned as an example in 1, 2-polybutadiene, 1, and 4-polybutadiene. Especially among these, the liquefied object of tung oil and the diene system polymers (liquefied diene system polymer) and its denaturation object are desirable.

[0178]

polymers which are made to carry out copolymerization of the monomers which have a polymerization or the liquefied polymer which is made to carry out copolymerization and is obtained, and copolymeric [these diene series and copolymeric] for diene series, such as a butadiene, a chloroprene, an isoprene, and 1,3-pentadiene, such as acrylonitrile and styrene, so that diene series may serve as a subject, and are obtained as an example of the above-mentioned liquefied diene system polymer, such as NBR and SBR. — those various denaturation objects (a malein-ized denaturation object, boiled oil denaturation object, etc.) are mentioned further. These may be used independently and may use two or more sorts together.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

Among these liquefied diene series, liquid polybutadiene is desirable.

[0179]

The air-oxidation hardenability matter may be used independently and may use two or more sorts together. Moreover, concomitant use of the air-oxidation hardenability matter and the catalyst metallurgy group dryer which promotes an oxidation hardening reaction to coincidence may heighten effectiveness. As these catalyst metallurgy group dryers, metal salts, amine compounds, etc., such as naphthenic-acid cobalt, naphthenic-acid lead, a naphthenic-acid zirconium, octylic acid cobalt, and an octylic acid zirconium, are illustrated.

[0180]

As for the air-oxidation hardenability matter, it is desirable to carry out 0.01–20 weight section addition to the vinyl system polymer 100 weight section. Under in the 0.01 weight section, when effectiveness is small and exceeds 20 weight sections, the bad influence to physical properties may come out.

<Antioxidant>

In the hardenability constituent of this invention, an antioxidant may be added if needed. An anti-oxidant is not necessarily limited to these, although the various things which various kinds of things are known, for example, were indicated by the "anti-oxidant handbook" of the TAISEI CORP. issue, "degradation, stabilization" (235–242) of the CMC chemistry issue of polymeric materials, etc. are mentioned.

[0181]

For example, the Lynn system antioxidants, such as MARK PEP-36, a thioether system (all are the products made from ADEKAA-gasification study above) of MARK AO-23 grade, Irgafos 38 and Irgafos 168, and Irgafos P-EPO (all are the Ciba-Geigy Japan make above), etc. are mentioned. Especially, a hindered phenol system compound as shown below is desirable.

[0182]

As a hindered phenol system compound, the following can specifically be illustrated.

2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, 2, 6-G tert-butyl-4-ethylphenol, Monochrome (or JI or Tori) (alpha methylbenzyl) phenol, 2, and 2'-methylenebis (4 ethyl-6-tert-butylphenol), 2 and 2'-methylenebis (4 methyl-6-tert-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-tert-butylphenol), A 4 and 4'-thio screw (3-methyl-6-tert-butylphenol), 2, 5-G tert-butyl hydroquinone, 2, 5-G tert-amyl hydroquinone, Triethylen glycol-screw — [3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A 1,8-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 2, 4-screw — (n-octylthio) -6-(4-hydroxy-3, 5-G t-butylanilino)-1,3,5-triazine, Pentaerythritol-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A 2 and 2-thio-diethylene screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy- hydronalium thinner MAMIDO), 3 5-G t-butyl-4-hydroxy-benzyl FOSUFONETO-diethyl ester, 1, 3, 5-trimethyl-2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Bis(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonic acid ethyl) calcium, Tris(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 2, 4-2, 4-screw [(octylthio) methyl o-cresol, N, and N' bis(-) [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] hydrazine,

A tris (2, 4-G t-butylphenyl) FOSU fight, 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-[2-hydroxy-3 and 5-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazol, 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-t-octyl phenyl)- Benzotriazol, A condensate with a methyl-3-[3-t-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxyphenyl] propionate-polyethylene glycol (molecular weight 300 [about], A hydroxyphenyl benzotriazol derivative, a 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl), 2, 4-G t-butylphenyl-3, 5-G t-butyl-4-hydroxy benzoate, etc. are mentioned.

[0183]

If it says by the trade name, NOKURAKKU 200, NOKURAKKU M-17, NOKURAKKU SP NOKURAKKU SP-N, NOKURAKKU NS-5, NOKURAKKU NS-6, NOKURAKKU NS-30,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

NOKURAKKU 300, NOKURAKKU NS-7, NOKURAKKU DAH (all are the products made from the Ouchi Shinko Chemical industry above), MARK AO-40, and MARK AO-50, MARK AO-60, and MARK AO-616, MARK AO-635, MARK AO-658, MARK AO-80, MARK AO-15, MARK AO-18, MARK 328, MARK AO-37 (all are the products made from ADEKAA-GASU chemistry above), IRGANOX-245, IRGANOX-259, IRGANOX-585, IRGANOX-1010, IRGANOX-1024, IRGANOX-1035, IRGANOX-1078, IRGANOX-1081, IRGANOX-1098, IRGANOX-1222, IRGANOX-1330, IRGANOX-1425WL (all are the Ciba-Geigy Japan make above), Although Sumilizer GM, Sumilizer GA-80 (all are the Sumitomo Chemical make above), etc. can be illustrated, it is not limited to these.

[0184]

Especially since an antioxidant may be used together with the light stabilizer mentioned later, and may demonstrate the effectiveness further by using together and especially its thermal resistance may improve, it is desirable. Tinuvin C353, tinuvin B75 (all are the Ciba-Geigy Japan make above), etc. which have mixed an anti-oxidant and light stabilizer beforehand may be used.

[0185]

As for the amount of the anti-oxidant used, it is desirable that it is the range of 0.1 – 10 weight section to the vinyl system polymer 100 weight section. There is little effectiveness of an improvement of weatherability under at the 0.1 weight section, and in 5 weight ****, there is no great difference in effectiveness and it is economically disadvantageous for it.

<Light stabilizer>

In the hardenability constituent of this invention, light stabilizer may be added if needed. Light stabilizer is not necessarily limited to these, although the various things which various kinds of things are known, for example, were indicated by the "anti-oxidant handbook" of the TAISEI CORP. issue, "degradation, stabilization" (235–242) of the CMC chemistry issue of polymeric materials, etc. are mentioned.

[0186]

Although especially limitation is not carried out, also in light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent is desirable and, specifically, benzoate system compounds, such as a triazine system like benzotriazol system compounds, such as Tinuvin P, tinuvin 234, tinuvin 320, tinuvin 326, tinuvin 327, tinuvin 329, and tinuvin 213 (all are the Ciba-Geigy Japan make above), or tinuvin 1577 grade, a benzophenone system like CHIMASSORB81 grade, and tinuvin 120 (Ciba-Geigy Japan make), etc. can be illustrated.

[0187]

Moreover, a hindered amine system compound is also desirable and such a compound is indicated below.

Succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object.

Pori — [B-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) amino-1,3,5-triazine -2, 4-diyl] and [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino one] — N and N'-bis(3 aminopropyl) ethylenediamine -2, a 4-screw (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-6-chloro-1,3,5-triazine condensate, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, succinic-acid-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDINIRU) ester, etc. are mentioned.

[0188]

If it says by the trade name, tinuvin 822LD, tinuvin 144, CHIMASSORB944LD, CHIMASSORB119 — floor line and Irgafos 168 — (— the above — any — Ciba-Geigy Japan) — MARK LA-52, MARK LA-57, MARK LA-62, and MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68, MARK LA-82, and MARK LA-87 — (— the above — any —) made from ADEKAA-gasification study — Although SANORU LS-770, SANORU LS-785, SANORU LS-292, SANORU LS-2828, SANORU LS-1114, SANORU LS-744, SANORU LS-440 (all are the Sankyo make above), etc. can be illustrated, it is not limited to these.

[0189]

Furthermore, since the combination of an ultraviolet ray absorbent and a hindered amine system compound may demonstrate effectiveness more, although especially limitation is not carried out, you may use together, and using together is sometimes desirable.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/10/04

[0190]

Especially since light stabilizer may use together with the antioxidant mentioned above, and may demonstrate the effectiveness further by using together and especially its weatherability may improve, it is desirable. Tinuvin C353, tinuvin B75 (all are the Ciba-Geigy Japan make above), etc. which have mixed light stabilizer and an anti-oxidant beforehand may be used.

[0191]

As for the amount of the light stabilizer used, it is desirable that it is the range of 0.1 - 10 weight section to the vinyl system polymer 100 weight section. There is little effectiveness of an improvement of weatherability under at the 0.1 weight section, and in 5 weight ****, there is no great difference in effectiveness and it is economically disadvantageous for it.

Other additives

In the hardenability constituent of this invention, various additives may be added if needed for the purpose of adjustment of many physical properties of a hardenability constituent or a hardened material. As an example of such an additive, a flame retarder, a hardenability regulator, an antioxidant, radical inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a metal deactivator, anti-ozonant, the Lynn system peroxide decomposition agent, lubricant, a pigment, a foaming agent, a photo-setting resin, etc. are raised, for example. These various additives may be used independently and may use two or more kinds together.

[0192]

The example of such an additive is indicated by each specification of JP.4-69659.B, JP.7-108928.B, JP.63-254149.A, and JP.64-22904.A etc.

[0193]

The hardenability constituent of this invention may carry out combination seal preservation of all the combination components beforehand, may prepare them as one component type hardened with the moisture in after [construction] air, blends components, such as a curing catalyst, a filler, a plasticizer, and water, separately as a curing agent, and may adjust them to two component types mixed before using this compounding agent and a polymer constituent. Multiple colorized corresponding [which is demanded from the commercial scene] becomes easy [that it becomes possible to carry out abundant ***** etc.] with the inventory restricted when it was made two component types and the sealing material which could add the coloring agent at the time of mixing of two components, for example, doubled with the color of a siding board was offered, and it is desirable by the object for low level buildings etc. A coloring agent will tend to work, if a pigment, a plasticizer, and the thing that mixed and pasted the filler depending on the case are used. Furthermore, a cure rate can be finely tuned by adding a retarder at the time of mixing of two components in a work site.

< Hardened material >>

< Application >

The sealing material in a structural elastic sealing compound sealant, the sealing material for multiple glass, etc. although limitation is not carried out for the hardenability constituent of this invention. Electrical insulation materials, such as electrical and electric equipment and electronic-parts ingredients, such as a solar-battery rear-face sealing agent, and pre-insulation an electric wire, material for cables. A binder, adhesives, elastic adhesives, a coating, powder coatings, a coating material, foam. Sealants, such as a can top, the potting agent for electric electrons, a film, a gasket. It is available for various applications, such as a fluid-sealant agent used in casting ingredient, artificial marble, and various molding materials and wired glass, and rust proofing and the sealing agent for waterproofing of a glass laminate end face (cutting section), autoparts, electrical machinery components, various machine parts, etc.

[0194]

[Example]

Although the concrete example of this invention is combined with the example of a comparison and explained below, this invention is not limited to the following example.

[0195]

The "weight section" and "% of the weight" are expressed the "section" and "%" among the following example and the example of a comparison, respectively. Moreover, in this example,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

pentamethyl diethylenetriamine is called "triamine."

[0196]

"Number average molecular weight" and "molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight)" were computed among the following example by the standard polystyrene converting method for having used gel permeation chromatography (GPC). However, chloroform was used as what was filled up with polystyrene bridge formation gel as a GPC column (shodex GPC K-804; Showa Denko make), and a GPC solvent.

(Example 1 of manufacture)

(Composition of the carbonylate which has an alkenyl radical)

10-undecene acid (150g, 0.814 mols) and potassium-tert-butoxide (91.3g, 0.814 mols) was added to the methanol (250mL), and it stirred at 0 degree C. By distilling off volatile matter under heating under reduced pressure, the undecene acid potassium shown in a bottom type was obtained.

CH₂=CH-(CH₂)₈-CO₂-K

(-1kg of BA semi batch polymerization)

the glass reaction container of 2L — the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and bromination — the first copper (8.39g, 0.0585 mols) and an acetonitrile (112mL) were supplied, and it heated for 60 minutes at 70 degrees C. this — butyl acrylate (224mL, 1.56 mols), 2- and 5-dibromo adipic-acid diethyl (17.6g, 0.0488 mols) — adding — further — it stirred for 30 minutes. Triamine (0.41mL, 1.95mmol) was added to this, and the polymerization was started. Triamine (5.66mL, 27.1mmol) was added, having sampled the reaction solution after this and pursuing a reaction, and butyl acrylate (895mL, 6.24 mols) was added over 140 minutes after [of reaction initiation] 55 minutes. Heating was continued to the addition backward pan of butyl acrylate for 170 minutes. At this time, the specific consumption of butyl acrylate was 92.9% from GC measurement. After diluting mixture with toluene and processing it with an activated alumina, the transparent and colorless polymer [1] was obtained by heating volatile matter under reduced pressure and distilling it off. The number average molecular weight of the obtained polymer [1] was 21000, and molecular weight distribution were 1.1.

[0197]

The above-mentioned polymer [1] (0.35kg) above-mentioned undecene acid potassium (8.85g) and dimethylacetamide 350mL were added to glassware, and heating stirring was carried out at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. After removing the volatile matter of a reaction solution under heating under reduced pressure, it diluted with toluene and filtered. Volatile matter was distilled out of the filtrate under heating under reduced pressure, and the solution was condensed, this — silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry, KYO WORD 700PEL) — a polymer — receiving — 20wt(%) — in addition, heating stirring was carried out at 100 degrees C for 3 hours. The alkenyl radical end polymer (polymer [2]) was obtained by diluting a reaction solution with toluene, filtering it and distilling volatile matter out of a filtrate under heating under reduced pressure. The number of the alkenyl radicals introduced into per polymer 1 molecule by ¹H-NMR measurement was 1.9.

[0198]

1, 1 and 3 of polymer [2] (350g), trimethoxysilane (15.0mL), alt.formic acid methyl (3.6mL), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was taught to 1L proof-pressure reaction container. However, the amount of the platinum catalyst used was made into 5x10 - 4Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer. After carrying out the pyrogenetic reaction of the reaction mixture, the silyl radical and vinyl system polymer (polymer [P1]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. The number average molecular weight of the obtained polymer was 26000, and molecular weight distribution were 1.2. They were 1.4 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0199]

In 1L proof-pressure reaction container, similarly A polymer [2] (350g), and 1-(2-trimethoxysilyl ethynyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane (it is the 1.5-mol equivalent to an alkenyl radical), 1,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

1 and 3 of alt.formic acid methyl (3.6mL) and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1 — It teaches in order, and heating stirring was carried out enough and 1 and 3-divinyl disiloxane complex (it is the 5x10 - four-mol equivalent to an alkenyl radical) was made to react at 100 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 0.5 hours. Then, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P2]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. The number average molecular weight of the obtained polymer was 26000, and molecular weight distribution were 1.2. They were 1.8 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0200]

After teaching and carrying out the pyrogenetic reaction of a polymer [2] and the 1, 1 and 3 of dimethoxymethyl hydrosilane, alt.formic acid methyl, and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex to 1L proof-pressure reaction container similarly, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P3]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. The number average molecular weight of the obtained polymer was 26000, and molecular weight distribution were 1.2. They were 1.4 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

(Example 2 of manufacture)

CuBr (8.39g, 0.0585 mols) was taught to the separable flask of 2L with reflux tubing and an agitator, and the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to it. The acetonitrile (112mL) was added and it stirred for 30 minutes at 70 degrees C among the oil bath. Butyl acrylate (224mL), 2, 5-dibromo adipic-acid diethyl (23.4g, 0.0650 mols), and triamine (0.500mL, 0.244mmol) were added to this, and the reaction was started. Butyl acrylate (895mL) was continuously dropped over 150 minutes, carrying out heating stirring at 70 degrees C. Triamine (2.50mL, 12.0mmol) was added in the middle of dropping of butyl acrylate. From reaction initiation, 1, 7-OKUTA diene (288mL, 1.95 mols), and triamine (4.0mL, 0.0195 mols) were added after 310-minute progress, and heating stirring was succeedingly carried out at 70 degrees C for 240 minutes.

After diluting the reaction mixture with the hexane and letting an activity alumina column pass, the alkenyl radical end polymer (polymer [3]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter. The number average molecular weight of a polymer [3] was 20000, and molecular weight distribution were 1.3.

Polymer [3] (1.0kg), benzoic-acid potassium (34.8g), N, and N-dimethyl acetic amide (1L) was taught to 2with reflux tubing L separable flask, and heating stirring was carried out at 70 degrees C under the nitrogen air current for 15 hours. It diluted with toluene, after removing N and N-dimethyl acetic amide by the scale loss draft. A part for a solid-state insoluble in toluene (KBr and a surplus benzoic-acid potassium were filtered by the activity alumina column.) The polymer [4] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of a filtrate.

[0201]

A polymer [4] (1kg), silicic acid aluminum (200g, the product made from consonance chemistry, KYO WORD 700PEL), and toluene (1L) were taught to 2with reflux tubing L round bottom flask, and heating stirring was carried out at 100 degrees C under the nitrogen air current for 5.5 hours. After filtration removed silicic acid aluminum, the polymer [5] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the toluene of a filtrate.

[0202]

1, 1 and 3 of polymer [5] (720g), trimethoxysilane (31.7mL), alt.formic acid methyl (8.1mL), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was taught to 1L proof-pressure reaction container. However, the amount of the platinum catalyst used was made into 5x10 - 4Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer. After carrying out the pyrogenetic reaction of the reaction mixture, the silyl radical and vinyl system polymer (polymer [P4]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 23000, and molecular weight distribution were 1.4. They were 1.7

pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0203]

1, 1 and 3 of polymer [5], trimethoxysilane, dimethoxymethyl hydrosilane, alt.formic acid methyl, and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was similarly taught to 1L proof-pressure reaction container. However, the input of trimethoxysilane and dimethoxymethyl hydrosilane was set to 70 to 30 by the ** mole ratio. After heating the reaction mixture and making it react, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P5]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 23000, and molecular weight distribution were 1.4. When asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis, trimethoxy radicals were 1.2 pieces and 0.5 dimethoxymethyl radicals.

[0204]

after teaching and carrying out the pyrogenetic reaction of the 1, 1 and 3 of polymer [5], dimethoxymethyl hydrosilane, alt.formic acid methyl, and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex to 1L proof-pressure reaction container similarly, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P6]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 23000, and molecular weight distribution were 1.4. They were 1.7 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

(Example 3 of manufacture)

reflux — CuBr (251.82g, 1.78 mols) was taught to the column and 50L polymerization machine with an agitator, and the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to them. The acetonitrile (3360mL) was added and it stirred for 20 minutes at 68 degrees C. Butyl acrylate (6.80L), 2, 5-dibromo adipic-acid diethyl (526.70g, 1.48 mols), and triamine (12.0mL, 0.0585 mols) were added to this, and the reaction was started. Butyl acrylate (26.80L) was continuously dropped over 204 minutes, carrying out heating stirring at 70 degrees C. Triamine (36.0mL, 0.176 mols) was added in the middle of dropping of butyl acrylate. From reaction initiation, 1, 7-OKUTA diene (8640mL, 58.5 mols), and triamine (120mL, 0.585 mols) were added after 397-minute progress, and heating stirring was carried out at 80 degrees C for 240 minutes. Triamine (80mL, 0.390 mols) was added after that, and heating stirring was carried out at 90 degrees C for 240 minutes.

[0205]

After having diluted the reaction mixture with toluene, removing the insoluble copper complex using the disk centrifuge and letting an activity alumina column pass, the alkenyl radical end polymer (polymer [6]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter. The number average molecular weight of a polymer [6] was 24000, and molecular weight distribution were 1.21.

Polymer [6] (3.0kg), potassium acetate (24.5g), N, and N-dimethyl acetic amide (3L) was taught to 10with reflux tubing L separable flask, and heating stirring was carried out at 100 degrees C under the nitrogen air current for 10 hours. It diluted with toluene, after removing N and N-dimethyl acetic amide by the scale loss draft. A part for a solid-state insoluble in toluene (KBr and surplus potassium acetate were filtered by the activity alumina column.) The polymer [7] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of a filtrate.

[0206]

The polymer [7] (3kg), the hydrotalcite (450g, the product made from consonance chemistry, KYO WORD 500SH, KYO WORD 700SL), and the xylene (0.6L) were taught to 10with reflux tubing L round bottom flask, and heating stirring was carried out at 130 degrees C under the nitrogen air current for 5.0 hours. After filtration removed silicic acid aluminum, the polymer [8] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the filtrate.

[0207]

1, 1 and 3 of polymer [8] (1000g), trimethoxysilane (52mL), alt.formic acid methyl (13.3mL), and

zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was taught to 2L reaction containers. In addition, a platinum catalyst and trimethoxysilane were added in the middle of the reaction. The amount of 69mL(s) and the platinum catalyst used was the sum total in total, and the amount of the trimethoxysilane used was 1x10⁻³Eq in the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer. After carrying out a pyrogenetic reaction, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P7]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 28500, and molecular weight distribution were 1.4. They were 2.5 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0208]

After teaching and carrying out the pyrogenetic reaction of the polymer [8] 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 2, and 2'-azobis-2-methyl butyronitrile to 2L reaction containers similarly, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P8]) was obtained by fully (unreacted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane not remaining like) carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 28500, and molecular weight distribution were 1.4. They were 2.8 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0209]

1, 1 and 3 of polymer [8] (1000g), dimethoxymethyl hydrosilane (45mL), alt.formic acid methyl (13.3mL), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was similarly taught to 2L reaction containers. In addition, a polymer [P7] — a platinum catalyst and dimethoxymethylsilane were similarly added in the middle of the reaction. After carrying out a pyrogenetic reaction enough, the silyl radical end vinyl system polymer (polymer [P9]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 28500, and molecular weight distribution were 1.4. They were 2.5 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

(Example 4 of manufacture)

the approach indicated by the example 2 given in JP.11-080249.A — being based — hydroxyethyl-2-BUROMO propionate — an initiator — carrying out — bromination — the polymerization of the acrylic-acid-n-butyl was carried out by having made the first copper and 2 and 2-bipyridyl into the polymerization catalyst, and the polyacrylic acid-n-butyl (polymer [9]) which adds methacrylic-acid-2-hydroxyethyl in the polymerization last stage, and has a hydroxyl group at the end was obtained. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 6100, and molecular weight distribution were 1.3.

[0210]

Isocyanate propyltrimethoxysilane was added to this, the urethane-ized reaction was performed. the hydroxyl group of an end was changed into the trimethoxysilyl radical, and the vinyl system polymer (polymer [P10]) which has a trimethoxysilyl radical was obtained. They were 3.3 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

(Example 5 of manufacture)

After teaching CuBr (923.3g, 6.44 mols) to the reaction vessel of 250L with an agitator and carrying out the N2 seal of the inside of a reaction vessel to it, the acetonitrile (6871g) was added and it stirred for 15 minutes at 65 degrees C. Butyl acrylate (22.0kg), 2, 5-dibromo adipic acid diethyl (1931.2 g, 5.36 mols), an acetonitrile (3000g), and triamine (44.8mL, 214.6mmol) were added to this, and the reaction was started. Butyl acrylate (88.0kg) was dropped continuously, carrying out heating stirring at 80 degrees C. Triamine (179.2mL, 859.5mmol) was added in the middle of dropping of butyl acrylate. The reaction mixture (polymerization reaction mixture [10]) containing a polymer [10] was obtained by adding 1, 7-OKUTA diene (15.847kg).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

and triamine (672.0mL, 3.21 mols) after heating stirring at 80 degrees C succeeding, and continuing heating stirring at 80 more degrees C for 10 hours. The alkenyl radical end polymer (polymer [10]) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of a reaction mixture [10].

[0211]

The polymer [10] (100kg), the methylcyclohexane (100kg), and the adsorbent (2kg each, the product made from consonance chemistry, KYO WORD 500SH, KYO WORD 700SL) were taught to the reaction vessel of 250L with an agitator, under oxygen / nitrogen mixed-gas ambient atmosphere, heating churning was carried out for 2 hours, a part for a solid-state was separated, and 150 degrees C [11] of polymers were obtained.

[0212]

Polymer [11] (3.2kg), potassium acetate (74.1g), N, and N-dimethyl acetic amide (3.2L) was taught to 10with reflux tubing L separable flask, and heating stirring was carried out at 100 degrees C under the nitrogen air current for 8 hours. It diluted with toluene, after removing N and N-dimethyl acetic amide by the scale loss draft. A part for a solid-state insoluble in toluene (KBr and surplus potassium acetate were filtered by the activity alumina column.) The polymer [12] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of a filtrate.

[0213]

The polymer [12] (3kg), the adsorbent (1800g, the product made from consonance chemistry, KYO WORD 500SH, KYO WORD 700SL), and the xylene (1.5L) were taught to 10with reflux tubing L separable flask, and heating stirring was carried out at 130 degrees C under the nitrogen air current for 5.0 hours. After filtration removed the adsorbent, the polymer [13] was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the filtrate.

[0214]

1, 1 and 3 of polymer [13] (1300g), dimethoxymethyl hydrosilane (58.5mL), alt.formic acid methyl (17.3mL), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was taught to 2L reaction containers. In addition, the amount of the platinum catalyst used is 30mg by platinum conversion to 1kg of polymers. 100 degrees C (polymer [P11]) of silyl radical end vinyl system polymers were obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, after carrying out 3.5h pyrogenetic reaction. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 27000, and molecular weight distribution were 1.4. They were 1.8 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

[0215]

the same — 2L reaction containers — a polymer [13] (1300g) and 1- (2-trimethoxysilyl ethynyl) — 1, 1 and 3 of -1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane (it is the 1.5-mol equivalent to alkenyl radical), alt.formic acid methyl (17.3mL), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex was taught. In addition, the amount of the platinum catalyst used is 20mg by platinum conversion to 1kg of polymers. 100 degrees C (polymer [P12]) of silyl radical end vinyl system polymers were obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, after carrying out 3.5h pyrogenetic reaction. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 27000, and molecular weight distribution were 1.4. They were 1.7 pieces when asked for the number of the silyl radicals of the average introduced into per polymer 1 molecule by ¹H NMR analysis.

(Example 6 of manufacture)

reflux — a column and 50L polymerization machine with an agitator — using — the example 3 of manufacture — the same — carrying out — CuBr (188.02g) 1.3107 mols, an acetonitrile (3226mL), butyl acrylate (9396mL), An ethyl acrylate (13060mL), acrylic-acid 2-methoxy ethyl (9778mL), 2, 5-dibromo adipic-acid diethyl (786.55g), triamine (187.78mL).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/10/04

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.